

---

# Grenzflächenmodifikation des CdS/ CdTe Heterokontaktes für CdTe Dünnschichtsolarzellen

---

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Eduard Martin Feldmeier aus Kronstadt (Rumänien)

Juli 2015 — Darmstadt — D 17



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT



# Grenzflächenmodifikation des CdS/ CdTe Heterokontaktes für CdTe Dünnschichtsolarzellen

Genehmigte Dissertation von Eduard Martin Feldmeier aus Kronstadt (Rumänien)

1. Gutachten: Prof. Dr. Wolfram Jaegermann
2. Gutachten: Prof. Dr. Wolfgang Ensinger

Tag der Einreichung: 17. Dezember 2014

Tag der Prüfung: 16. Juni 2015

Darmstadt — D 17

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>I. Theoretische Grundlagen und Experimentelle Methoden</b>	<b>5</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1. Halbleiter . . . . .	7
2.2. CdTe Dünnschichtsolarzelle . . . . .	12
2.3. Nukleation und Schichtwachstum . . . . .	17
<b>3. Experimentelle Methoden</b>	<b>19</b>
3.1. Probenpräparation . . . . .	19
3.2. Charakterisierungsmethoden . . . . .	29
<b>II. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>43</b>
<b>4. Kathodenzerstäubte CdS-Schichten</b>	<b>45</b>
4.1. Optische Schichteigenschaften . . . . .	46
4.2. Morphologische Schichteigenschaften . . . . .	50
4.3. Chemische, elektronische und strukturelle Schichteigenschaften . . . . .	57
4.4. Prozessstabilität . . . . .	68
4.5. Solarzellen . . . . .	78
4.6. Zusammenfassung . . . . .	88
<b>5. Thermisch verdampfte CdS-Schichten</b>	<b>93</b>
5.1. Optische Schichteigenschaften . . . . .	94
5.2. Morphologische Schichteigenschaften . . . . .	96
5.3. Chemische, elektronische und strukturelle Schichteigenschaften . . . . .	101
5.4. Prozessstabilität . . . . .	108
5.5. Solarzellen . . . . .	118
5.6. Zusammenfassung . . . . .	123

---

<b>6. Thermisch verdampfte <math>\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}</math>-Schichten</b>	<b>127</b>
6.1. Umsetzbarkeit und Struktur . . . . .	128
6.2. Prozessstabilität . . . . .	142
6.3. Solarzellen . . . . .	144
6.4. Zusammenfassung . . . . .	147
<b>7. Zusammenfassung der Arbeit und Ausblick</b>	<b>149</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>153</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>173</b>
A.1. Kathodenzerstäubte CdS-Schichten . . . . .	173
A.2. Thermisch verdampfte CdS-Schichten . . . . .	177
<b>B. Lebenslauf</b>	<b>181</b>



---

# 1 Einleitung und Motivation

Durch den kürzlich veröffentlichten Bericht der „Intergovernmental Panel on Climate Change“ IPPC ist die Diskussion über die globale Erderwärmung und ihrer Folgen wieder in den Fokus der Öffentlichkeit gerückt. Aus dem Bericht [1] geht eindeutig hervor, dass fast ausschließlich der Mensch die Ursache für die Erderwärmung ist. Durch die Verbrennung endlicher fossiler Brennstoffe wie Kohle, Erdöl und Erdgas entstehen Treibhausgase wie beispielsweise CO<sub>2</sub>, die für die Erderwärmung ursächlich sind. Durch die zunehmende Energienachfrage (vor allem von aufstrebenden Entwicklungsländern) bis zum Jahr 2035 wird die Situation weiter verschärft. Berechnungen der „International Energy Agency“ (IEA) gehen von einem Anstieg von einem Drittel aus [2]. Darüber hinaus werden laut den Prognosen der IEA auch die Energiepreise für fossile Energieträger steigen, da für die steigende Energienachfrage auch bisher unwirtschaftliche Ölquellen erschlossen werden, um der Rohstoffknappheit entgegenzuwirken.

Regenerative und unbegrenzt verfügbare Energiequellen ohne Emissionen wie Wind-, Solar- und Wasserkraft bieten dadurch mehr als nur eine Alternative – vielmehr werden diese zwingend notwendig, wenn die CO<sub>2</sub>-Emissionen deutlich reduziert werden sollen. Das größte Energiebereitstellungspotential werden dabei der Windkraft und der Photovoltaik (PV) vorausgesagt. Berechnungen zufolge wird pro Stunde so viel Sonnenenergie auf der Erde bereitgestellt bzw. eingestrahlt, wie die gesamte Bevölkerung in einem Jahr verbraucht [3]. Studien in Deutschland gehen von einem möglichen stromseitigen Anteil von 65 % erneuerbarer Energien bis zum Jahr 2050 aus (wärmeseitig 47 %) [4]. Unter Annahme der bisherigen Lernkurven, Kostenreduktionen und Wirkungsgradsteigerungen weisen die Autoren darüberhinaus in ihrem Bericht der PV mit über 80 % die größte Kostendegression bis zum Jahr 2050 im Vergleich zu den anderen regenerativen Energien zu.

Innerhalb der PV findet Silizium als Absorbermaterial immer noch am meisten Verwendung, der Marktanteil wird fast ausschließlich von ein- oder polykristallinen Solarzellen gedeckt (Stand 2009). Diese weisen Laborwirkungsgrade um 25 % bzw. 20 % und Modulwirkungsgrade um 23 % bzw. 21 % auf [5]. Die Verwendung von Silizium macht die Herstellung entsprechender Module jedoch aufwändig und teuer. Eine günstigere Alternative bieten sogenannte Dünnschichtsolarzellen, so dass diese immer mehr in den Fokus rücken. Die Vorteile liegen vor allem bei einem geringeren Materialeinsatz und weniger aufwändigen und schnelleren Herstellungsverfahren, so dass diese Module preislich günstiger werden können. Solarzellen aus dem Verbindungshalbleiter Cadmiumtellurid (CdTe) gehören neben Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid-Solarzellen (CIGS) und amorphem Silizium ( $\alpha$ -Si) zu

---

den wichtigsten Vertretern dieser Dünnschichtsolarzellen. Es konnten Laborwirkungsgrade um 18 % (CdTe), 20 % (CIGS) bzw. 10 % ( $\alpha$ -Si) erreicht werden [5].

CdTe hat von den drei genannten Materialien die größte Aufmerksamkeit in den letzten Jahren erlangt. Einerseits hat CdTe eine optimal an das Sonnenspektrum angepasste direkte Bandlücke mit 1,5 eV und einen hohen Absorptionskoeffizienten ( $\alpha > 5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) [6, 7]. Andererseits sorgt zudem die Firma First Solar, Inc. für Aufsehen, da sie seit Beginn der kommerziellen Modulproduktion im Jahre 2002 Module mit einer Gesamtleistung von über 7 GW produziert hat [8]. Außerdem schaffte First Solar, Inc. als erster Solarmodulhersteller die magische 1 \$/W<sub>p</sub>-Marke zu unterschreiten [9]. Aktuell betragen die Herstellungskosten bei den besten Linien im Durchschnitt sogar lediglich 0,64 \$/W<sub>p</sub> [10].

Auch wenn die Entwicklung bei First Solar, Inc. selbst vorangetrieben wird, wie an der Verbesserung der Modulwirkungsgrade von 12,2 % im Jahr 2011 auf 12,9 % im Jahr 2012 (bzw. mit 13,1 % im besten Fall) zu erkennen ist, ist weiterer Forschungsbedarf gegeben, da der maximal theoretische Wirkungsgrad bei CdTe bei knapp 30 % liegt [11] und somit noch weiteres Entwicklungspotential vorhanden ist.

---

## Motivation dieser Arbeit

---

Ansätze zur Wirkungsgradsteigerung zielen auf den Rückkontakt, die vorhandenen Grenzflächen sowie die Eliminierung von Kurzschlüssen innerhalb der Zelle [7].

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die CdS- und CdTe-Schichtdicke unter Vermeidung von Kurzschlüssen zu reduzieren und die Grenzflächen zwischen CdS und CdTe zu optimieren. Eine Reduktion der CdS-Schicht wirkt sich positiv auf den Wirkungsgrad aus, da weniger einfallendes Licht im CdS absorbiert wird und somit effektiv zur Stromerzeugung im eigentlichen CdTe-Absorber verwendet werden kann. Dabei ist jedoch darauf zu achten, dass beide Schichten trotz der reduzierten Dicke geschlossen bleiben, um Kurzschlüsse zu vermeiden. Standardmäßig werden an der zur Verfügung stehenden Laboranlage CdTe-Absorberschichtdicken um 5  $\mu\text{m}$  verwendet, um gute Wirkungsgrade zu erzielen. Aus physikalischer Sicht sind aufgrund des hohen Absorptionskoeffizienten lediglich 2  $\mu\text{m}$  ausreichend, um 99 % des einfallenden Lichtes zu absorbieren [7].

Bei den vorhandenen Grenzflächen liegt der Fokus der Optimierung auf der CdS-CdTe-Grenzfläche. Hier soll durch gradierte Schichtaufbauten eine bessere Durchmischung an den Grenzflächen erzielt werden, um die Ladungsträgerrekombination zu reduzieren und den Zellstrom zu erhöhen.

Zur Herstellung der Schichten und der Solarzellen ist die bestehende Laboranlage der Arbeitsgruppe erweitert worden. Dazu wurde je ein Aufbau zur Schichtabscheidung mittels Kathodenzerstäubung und thermischen Verdampfen integriert. Um ein umfassendes Bild zu erhalten und die Auswirkungen auf den Wirkungsgrad besser zu verstehen, erfolgte ei-

---

ne Charakterisierung hinsichtlich optischer, morphologischer, chemischer, struktureller und elektronischer Eigenschaften. Darüber hinaus wurde ein Vergleich zu Schichten angestrebt, die mit der Standardabscheidemethode präpariert wurden.

Die Arbeit ist in zwei Teile gegliedert. Im ersten Teil werden die materialwissenschaftlichen Grundlagen der CdTe-Solarzelle beschrieben und experimentelle und apparative Aspekte dargestellt. Die Ergebnisse der beiden Abscheidemethoden werden im zweiten Teil aufgezeigt und diskutiert. Dieser Teil gliedert sich in drei Abschnitte – kathodenzerstäubte CdS-Schichten, thermisch verdampfte CdS-Schichten und thermisch verdampfte  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schichten. Am Ende jedes einzelnen Kapitels wird eine Zusammenfassung gegeben.



---

**Teil I.**

**Theoretische Grundlagen  
und Experimentelle  
Methoden**

---



---

## 2 Theoretische Grundlagen

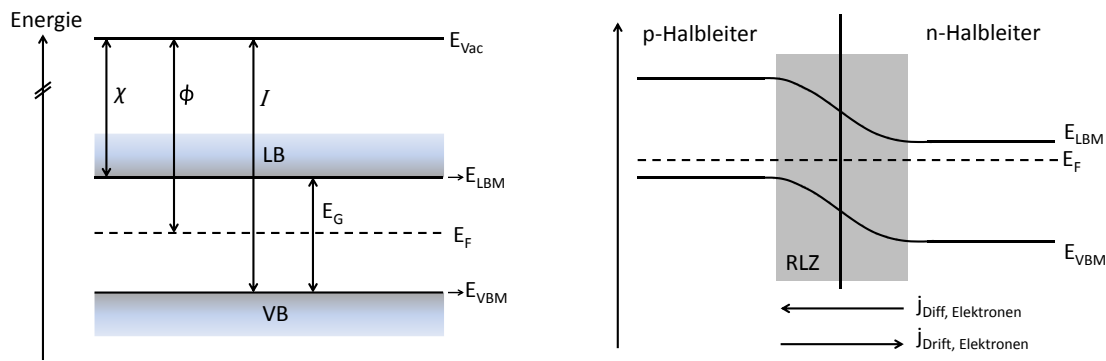
In diesem Teil der Arbeit erfolgt ein kurzer Überblick über die Grundlagen von Halbleitern und Solarzellen, der Notwendigkeit von Heterokontakten bei Dünnschichtsolarzellen, den Aufbau und die verwendeten Materialien von CdTe Solarzellen sowie dem Schichtwachstum. Außerdem werden die experimentellen Abscheide- und Analysemethoden erläutert, die in dieser Arbeit verwendet worden sind.

---

### 2.1 Halbleiter

---

Halbleiter bilden den Grundstein von Solarzellen, um aus Sonnenlicht elektrischen Strom zu erzeugen. Wesentliches Merkmal von Halbleitern ist ihre elektrische Leitfähigkeit, die zwischen der von Metallen und Isolatoren liegt. Sie ist durch Temperatur oder Dotierung beeinflussbar. Anhand des Bändermodells lässt sich diese Eigenschaft erklären. Zwischen den besetzten Zuständen des Valenzbandes (VB) und unbesetzten Zuständen des Leitungsbandes (LB) gibt es eine Energie- oder Bandlücke  $E_G$ , in der idealerweise keine Zustände existieren. Begrenzt wird diese Energielücke durch das Leitungsbandminimum (LBM) bzw. Valenzbandmaximum (VBM). Die Fermienergie  $E_F$ , die diese Zustände voneinander trennt, liegt bei Temperaturen nahe am absoluten Nullpunkt ( $T=0\text{ K}$ ) mittig zwischen LBM und VBM. Die Leitfähigkeit von Halbleitern entspricht dabei derjenigen von Isolatoren. Mit steigender Temperatur erhalten Elektronen aus dem Valenzband ausreichend Energie, die Bandlücke zu überwinden und ins Leitungsband zu wechseln. Bei Raumtemperatur sind bereits genügend Elektronen im höherenergetischen Leitungsband bzw. entstandene (Elektronen-)Löcher im Valenzband vorhanden, um eine messbare elektrische Leitfähigkeit hervorzurufen. Aufgrund der teilweisen Besetzung der möglichen Zustände haben Elektronen und Löcher eine erhöhte Beweglichkeit und tragen so zum Stromtransport im Halbleiter bei. Beschrieben wird dieses temperaturabhängige Verhalten durch die sogenannte Fermi-Dirac-Verteilung. Auf der linken Seite der Abbildung 2.1 sind die elektronischen Kenngrößen eines Halbleiters dargestellt. Bezugspunkte sind im Allgemeinen die Vakuumenergie  $E_{\text{Vac}}$ , die angibt, ab welcher Energie eine Elektron nicht mehr an den Festkörper gebunden ist, und  $E_F$ . Da  $E_F$  aber verschiebbar ist, werden neben der Austrittsarbeit  $\phi$  (Abstand  $E_{\text{Vac}}$  zu  $E_F$ ) noch die Elektronenaffinität  $\chi$  (Abstand  $E_{\text{Vac}}$  zu  $E_{\text{LBM}}$ ) und das Ionisationspotential  $I$  (Abstand  $E_{\text{Vac}}$  zu  $E_{\text{VBM}}$ ) eingeführt.



**Abbildung 2.1.:** Links: Elektronische Kenngrößen eines Halbleiters. Rechts: Schematische Darstellung eines pn-Kontaktes im thermodynamischen Gleichgewicht.

Durch Dotieren (gezieltes Verunreinigen mit Fremdatomen) kann auch eine Änderung der Leitfähigkeit des Halbleiters hervorgerufen werden. Dadurch werden zusätzliche Zustände in der Bandlücke in der Nähe der Bandkanten erzeugt. Die Überwindung dieser Abstände durch thermische Anregung der Elektronen in (n-Dotierung) bzw. aus den benachbarten Bändern (p-Dotierung) ist wesentlich wahrscheinlicher als die Überwindung der gesamten Bandlücke. Die Fermienergie wird dabei je nach Dotierung in Richtung LBM bzw. VBM verschoben.

Durch den Kontakt von n- und p-dotierten Halbleitern erfolgt eine Angleichung der beiden unterschiedlichen Fermienergien. Ursächlich hierfür ist die unterschiedliche Ladungsträgerkonzentration im n- bzw. p-Halbleiter, die einen Diffusionsstrom der Majoritätsladungsträger in den jeweils anderen Halbleiter hervorruft. Hierdurch bleiben Atomrümpfe in der Nähe des Kontaktes ionisiert zurück und bauen so ein dem Diffusionsstrom entgegengesetztes Feld auf. Dieser verarmte Bereich wird Raumladungszone (RLZ) genannt. Durch das entstehende elektrische Feld wird ein Driftstrom erzeugt, der im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem Diffusionsstrom ausgeglichen ist. Ein solcher pn-Kontakt hat eine gleichrichtende Wirkung und findet außer in Dioden auch in Solarzellen Anwendung. Eine schematische Darstellung eines pn-Kontaktes ist rechts in Abbildung 2.1 gezeigt.

Neben der thermischen Anregung von Elektronen gibt es auch noch die Möglichkeit der Anregung durch elektromagnetische Strahlung. In Solarzellen können Elektronen durch Absorption des eingestrahnten Lichts mit genügend großer Energie zum Wechsel vom Valenzband in das Leitungsband angeregt werden. Diese generierten Elektron-Loch-Paare werden anschließend in der Raumladungszone getrennt und an den Kontakten abgeführt.

Außer den Elementhalbleitern wie Silizium (Si), dem wohl bekanntesten Material für Solarzellen, gibt es noch sogenannte Verbindungshalbleiter, wie sie in Dünnschichtsolarzellen zum Einsatz kommen und organische Halbleiter. Beispiele für Verbindungshalbleiter sind



Cadmiumtellurid (CdTe), Galliumarsenid (GaAs) oder Kupfer-Indium-Gallium-Di-Selenid (kurz: CIGS). Statt einer indirekten Bandlücke wie Silizium besitzen Verbindungshalbleiter eine direkte Bandlücke, was die notwendige Absorberschichtdicke aufgrund des höheren Absorptionskoeffizienten auf wenige  $\mu\text{m}$  reduziert. Bei direkten Halbleitern liegen Leitungsbandminimum und Valenzbandmaximum bei gleichem Impuls ( $k$ -Vektor) übereinander, so dass für einen Absorptionsprozess kein weiterer Impuls benötigt wird.

Verbindungshalbleiter besitzen einen kovalenten Bindungscharakter, was zur Folge hat, dass sich die Bänder aus Bindungsorbitalen der einzelnen Elemente zusammensetzen. Gemäß der LCAO-Methode (**L**inear **C**ombination of **A**tomic **O**rbitals) spalten die  $sp^3$ -Hybridorbitale die Bindungspartner in bindende und antibindende Zustände auf, die wiederum das Valenzband (bindend) und Leitungsband (antibindend) bilden. Das Leitungsband besteht überwiegend aus kationischen Zuständen, das Valenzband überwiegend aus den anionischen Zuständen. Im Fall von CdTe bedeutet dies, dass das Leitungsband aus Cadmiumzuständen und das Valenzband aus Tellurzuständen aufgebaut wird.

---

### 2.1.1 Dünnschichtsolarzellen und Heterokontakte

---

Dünnschichtsolarzellen aus CdTe und CIGS besitzen im Gegensatz zu Solarzellen aus Silizium einen pn-Heterokontakt. Der Kontakt wird nicht durch unterschiedliche Dotierung eines Materials erreicht, sondern es werden zwei unterschiedliche Materialien verwendet – ein p- bzw. n-leitendes Material. Bei CdTe Solarzellen ist ein n-leitendes Material als Partner notwendig, da sich CdTe nur schwer dotieren lässt. Aufgrund des Mechanismus der Selbstkompensation werden eingebrachte Dotierzustände durch intrinsische Defektniveaus des CdTe zunichte gemacht [12, 13], so dass CdTe meist intrinsisch oder leicht p-dotiert vorliegt [14]. Das Fehlen von geeigneten und ausreichend löslichen Akzeptoren für CdTe verhindert zudem eine bessere p-Dotierung. Gleichung 2.1 veranschaulicht die Zusammenhänge der Selbstkompensation, bei der eine Verschiebung des Fermi-niveaus  $E_F$  zur Bildung von kristallographischen Defekten führt. Die Bildungsenthalpie des Defekts  $\Delta H_{\text{Bildung}}$  ist die Summe der Defektbildungsenthalpie  $\Delta H$ , die unabhängig von der Fermienergie ist, und dem Produkt aus Ladung  $q$  und  $E_F$ :

$$\Delta H_{\text{Bildung}} = \Delta H + q \cdot E_F \quad (2.1)$$

Darüberhinaus ist ein pn-Homokontakt bei direkten Halbleitern nicht sinnvoll, da zwar die Generationsrate für Elektron-Loch-Paare hoch ist, aber umgekehrt genauso die Rekombinationsrate. Seit 1960 hat sich der Forschungsschwerpunkt weitgehend auf CdS/CdTe pn-Heterokontakte mit n-leitenden CdS als Partner für p-CdTe verlagert [7].

Aus physikalischer Sicht ist das CdS nicht zwingend notwendig, da mit dem Frontkontakt

---

bereits ein n-leitendes Material in der Zelle vorhanden ist. Allerdings ist die Gitterfehlpassung (Begriffserklärung siehe Kapitel 2.3) zwischen CdTe und dem Frontkontaktmaterial wesentlich größer als zwischen CdTe und CdS. Dadurch bedingt entstehen im ersten Fall wesentlich mehr Grenzflächenzustände oder Defekte, die zu einer vorzeitigen Rekombination der generierten Ladungsträger führen und somit den Wirkungsgrad reduzieren. Daneben erwies sich CdS als bester Partner für CdTe, um Oberflächen-Rekombinationszentren zu passivieren [14]. CdS ist andererseits auch von der elektronischen Anpassung vorteilhafter als ein intrinsischer Zinnoxid-Puffer ( $\text{SnO}_2$ ) auf einem Indium dotiertem Zinnoxid-Frontkontakt (engl.: Indium doped Tin Oxide, ITO). Einereits ist der  $\text{SnO}_2$ -Puffer notwendig, da Indium bei höheren Temperaturen ins CdTe diffundieren und dort als Donator in CdTe agieren würde [15], andererseits kann die geringere Leitfähigkeit den Parallelwiderstand verbessern [16]. Aus einem entsprechenden von Fritsche et al. [17] gemessenen Banddiagramm geht hervor, dass das  $\text{SnO}_2$  eine geringere n-Dotierung als CdS aufweist, was letztlich in einer Reduzierung von  $U_{\text{OC}}$  resultieren würde. Dieser Aspekt des CdS ist inzwischen aber nicht mehr so relevant, da ausschließlich günstigere Fluor dotierte Zinnoxide als Frontkontaktmaterial eingesetzt werden.

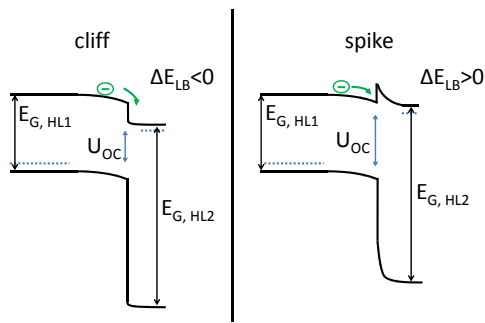
Nachteilig ist allerdings, dass CdS aufgrund seiner Bandlücke (2,42 eV [18]) Licht im blauen Spektralbereich absorbiert und somit die Wirkungsgrad reduziert. Aus diesem Grund wird eine möglichst dünne Schicht angestrebt. Problematisch ist hierbei die Bildung von Löchern oder sogenannten „pin-holes“, die zu einer drastischen Abnahme des Wirkungsgrades führen [19–23]. Da die Stromdichten für dünnes CdS in der Folge zu hoch sind, werden zusätzlich transparent leitfähige Oxide als Frontkontaktmaterial eingesetzt. Durch die unterschiedlichen Gitterkonstanten entstehen auch an dieser Grenzfläche Defektniveaus in der Bandlücke, die zu einer Rekombination der Ladungsträger führen können. Wegen der beschriebenen Aspekte wird CdS auch als Puffer- oder Fensterschicht bezeichnet. Trotz der genannten Nachteile ist die Verwendung von CdS-Pufferschichten vorteilhafter für die Zelleistung als der Verzicht darauf.

Bei CIGS-Solarzellen wird n-leitendes CdS ebenfalls als Pufferschicht zwischen dem Absorber und dem Frontkontakt verwendet. CdS besitzt eine akzeptable elektronische Bandanpassung und Gitterfehlpassung zu den beiden Partnern. Seit etwa 1980 wird, wie bei CdTe, die CdS-Dicke reduziert und ein transparent leitfähiges Oxid (Zinkoxid) als Frontkontakt verwendet [24].

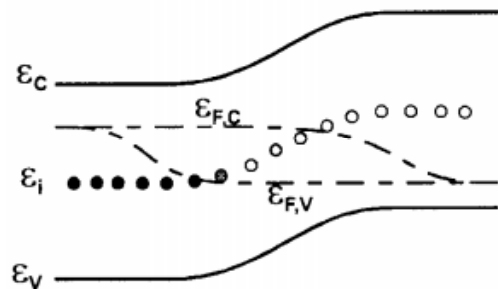
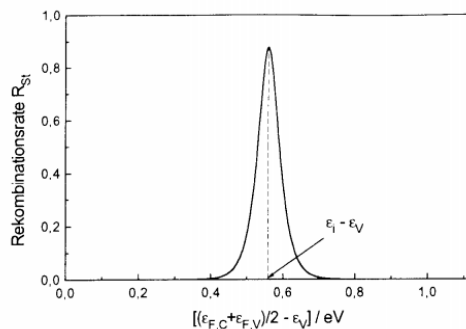
Ein anderes Beispiel mit einer zusätzlichen Pufferschicht in der Solarzelle ist GaAs. GaAs ist ebenfalls ein direkter Halbleiter, so dass die Passivierung der Oberflächen-Bandlückenzustände bei einem Homokontakt essentiell ist. Es wird in einem aufwändigen Prozessschritt eine gitterangepasste  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Fensterschicht eingesetzt, um die Rekombinationszentren zu passivieren [25].

Die idealen Eigenschaftsanforderungen an Absorberkontakte lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Keine Lichtabsorption, d.h. große Bandlücke und hohe Transparenz
- Keine Gitterfehlpassung, weder zum Absorber noch zum Frontkontakt hin
- Möglichst dünne aber dennoch geschlossene Schichten
- Geeignete Bandanpassung, d.h. keine oder nur geringe Barrieren bis max. 0,3 eV für Ladungsträger (sogenannte „spike“) oder Reduzierung der Bandlücke (sogenannte „cliff“) (siehe Abbildung 2.2). Nach P. Würfel [26] sollten außerdem Störstellenniveaus von der Mitte des pn-Übergangs bzw. der Quasi-Ferminiveaus ferngehalten werden, da dort die Rekombinationswahrscheinlichkeit am höchsten ist (siehe Abbildung 2.3, entnommen aus [26]). Dies kann durch asymmetrische  $n^+/p$ -Kontakte erreicht werden.



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung der Auswirkung der Bandanpassung auf den Stromtransport. Bei der sogenannten „cliff“ verringert sich die Bandlücke und dadurch  $U_{OC}$ . Elektronen müssen bei einer „spike“ eine Energiebarriere überwinden, um zu dem Kontakt zu gelangen. Ist diese Barriere kleiner als 0,3 eV hat sie keine signifikante Auswirkung auf den Stromtransport.



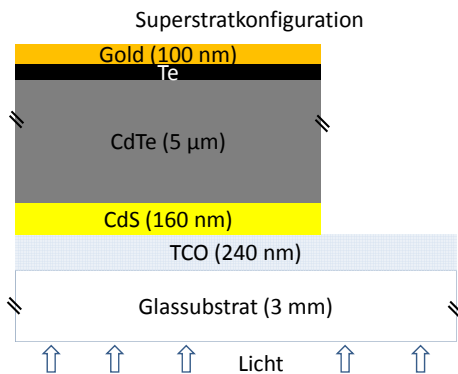
**Abbildung 2.3.:** Links: Rekombinationsrate in Abhängigkeit der Fermienergie für Elektronen und Löcher. Rechts: Potentialverlauf in einem pn-Übergang mit Störstellenniveau  $\epsilon_i$  in der Mitte der verbotenen Zone (aus [26]).  $\epsilon_{F,C}$  steht dabei für das Ferminiveau der Elektronen,  $\epsilon_{F,V}$  für das der Löcher.

---

## 2.2 CdTe Dünnschichtsolarzelle

---

Ein grundlegender Aufbau einer CdTe-Solarzelle ist in Abbildung 2.4 mit den typischerweise verwendeten Schichtdicken dargestellt. Im sogenannten Superstrataufbau wird mit der Abscheidung eines transparenten leitfähigen Oxids (*engl.*: Transparent Conductive Oxide, TCO) als Frontkontakt auf ein Glassubstrat begonnen. Darauf wird mit unterschiedlichen Verfahren die CdS-Fensterschicht und die CdTe-Absorberschicht abgeschieden. Anschließend erfolgt eine Aktivierung dieser Stapelfolge. Der Rückkontakt der Zelle besteht aus zwei Einzelschritten. In einem Ätzschritt wird zunächst eine Tellur-reiche Oberfläche erzeugt, auf die im Anschluss der eigentliche Rückkontakt, im vorliegenden Fall Gold, aufgebracht wird. Eine detaillierte Beschreibung der verwendeten Materialien folgt in den Einzelkapiteln.



**Abbildung 2.4:** Grundlegender Aufbau der Superstrat CdTe-Solarzelle mit den jeweils typischen Schichtdicken.

---

### 2.2.1 TCO

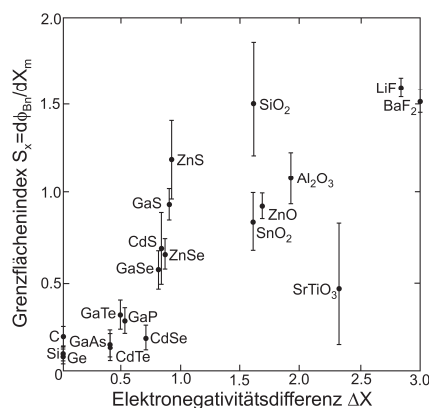
---

Als TCO wird in dieser Arbeit ein kommerziell erhältliches Fluor dotiertes Zinnoxid (*engl.*: Fluorine doped Tin Oxide, FTO) verwendet. Zinnoxid ( $\text{SnO}_2$ ) kristallisiert in der tetragonalen Rutil-Struktur mit der Raumgruppe  $P4/2\text{mm}$  [27]. Durch die große optische Bandlücke von  $\approx 3,7\text{ eV}$  weist  $\text{SnO}_2$  eine gute Transparenz im sichtbaren Spektralbereich auf [28, 29]. Als Dotant wird bevorzugt Fluor verwendet, da es im Vergleich zu Antimon eine höhere Leitfähigkeit erzielt [30, 31]. Die FTO-Schicht wird vorwiegend über chemische Gasphasenabscheidung (*engl.*: Chemical Vapor Deposition, CVD) mit Schichtdicken von etwa 300 nm abgeschieden. Zunehmend werden auch kostengünstigere Alternativen aus Zinkoxiden, meist mit Aluminium als Dotanten, als Frontkontaktmaterial untersucht.

### 2.2.2 CdS

CdS gehört zu der Gruppe der II-VI-Halbleiter. Die stabile Modifikation des CdS bei Raumtemperatur ist die hexagonale Wurtzitstruktur (Mineral Greenockit), daneben gibt es noch die im Temperaturbereich von 20 °C bis 900 °C metastabile Zinkblendestruktur (Mineral Hawleyit) [32]. Hexagonales CdS besitzt eine direkte Bandlücke von 2,42 eV im Zentrum der Brillouinzone [ $\Gamma$ ] [18]. Das Leitungsband wird durch die 5s-Zustände des Cadmiums dominiert, während vorwiegend die 3p-Zustände des Schwefels zur Entstehung des Valenzband beitragen. Die natürliche n-Dotierung des CdS ist auf die intrinsische Defektstruktur zurückzuführen [15, 33]. Genau wie bei CdTe ist der Mechanismus der Selbstkompensation hierfür verantwortlich (siehe Kapitel 2.1).

Eine weitere Eigenschaft von CdS ist das Auftreten des sogenannten „Fermi-Level-Pinning“. Bei CdS variiert die Barrierenhöhe nur wenig mit der Austrittsarbeit eines Metalls oder des jeweiligen Kontaktmaterials. Da die Lage des Fermi-niveau an der Grenzfläche durch die Barriere bestimmt wird, variiert auch das Fermi-niveau. Verbindungshalbleiter mit kovalentem Bindungscharakter neigen im Gegensatz zu Verbindungshalbleitern mit stark ionischem Charakter zu Fermi-Level-Pinning, wie in einer Arbeit von Schlüter aufgezeigt [34]. Dabei hat der Autor den Grenzflächenindex  $S$  über der Elektronegativitätsdifferenz  $\Delta\chi$  der Bindungspartner für unterschiedliche Halbleiter aufgetragen (siehe Abbildung 2.5). Je kleiner  $S$ , desto stärker das Fermi-Level-Pinning. Als mögliche Ursache für das Fermi-Level-Pinning werden Zustände in der Bandlücke an Grenzflächen angenommen.



**Abbildung 2.5:** Zusammenhang zwischen Grenzflächenindex  $S$  (Stärke des Fermi-Level-Pinning) und Differenz der Elektronegativität von verschiedenen Halbleitern (nach [34]).

CdS kann mit einer Vielzahl an Depositionsmethoden abgeschieden werden. Schichtdicken von 50 nm bis 200 nm können dabei mittels Verdampfen im (Ultra-) Hoch-Vakuum (engl.: High Vacuum Evaporation, HVE) [35–37], Closed Space Sublimation (CSS) [38–40], Kathodenzerstäubung (engl.: Sputtern) [38, 41, 42], chemische Badabscheidung (engl.: Chemical Bath Deposition, CBD) [43, 44] oder Elektrodeposition [45, 46] erzeugt werden.

---

CdS bietet zudem den Vorteil, dass bei der Abscheidung im Vakuum die aufwachsenden Schichten stets stöchiometrisch aufwachsen. Das Phasendiagramm weist bei exakt 50 at% lediglich eine kongruente Mischphase auf [47].

---

### 2.2.3 CdTe

---

Der II-VI-Halbleiter CdTe kristallisiert entweder in der kubischen Zinkblende- oder der metastabilen hexagonalen Wurtzitstruktur [18]. CdTe ist ein direkter Halbleiter mit einer Bandlücke von 1,49 eV [32]. Diese liegt nahe am theoretischen Maximum des Wirkungsgrades [48], weshalb sich CdTe somit ideal als Absorbermaterial eignet. Wie schon in Kapitel 2.1 erwähnt, tragen hauptsächlich Cadmium-Zustände zum Leitungsband und Tellur-Zustände zum Valenzband bei. Aufgrund der Selbstkompensation ist CdTe nur schwer dotierbar (Erläuterung siehe Kapitel 2.1.1). Analog zu CdS tritt bei CdTe auch das Phänomen des Fermi-Level-Pinning auf. Hier ist wegen der geringeren Differenz der Elektronegativitäten der Grenzflächenindex  $S$  kleiner und somit das Phänomen noch stärker ausgeprägt (siehe Abbildung 2.5). Eine experimentelle Bestätigung konnte von D. Kraft am Fachgebiet Oberflächenforschung durch PES-Messungen an unterschiedlichen Metallen auf CdTe geliefert werden, da die Barrierenhöhe unabhängig vom Metall jeweils um etwa  $\approx 1$  eV lag [49]. Zur Abscheidung dünner CdTe-Schichten werden neben den oben genannten Depositionsmethoden wie HVE [35–37], CSS [38, 50], Sputtern [19, 51, 52] und Elektrodeposition [53] auch Druckverfahren [54–57] eingesetzt.

Genau wie CdS sublimiert und verdampft CdTe kongruent. Das Phasendiagramm zeigt bei ebenfalls 50 at% nur eine stabile Verbindung des Systems [58].

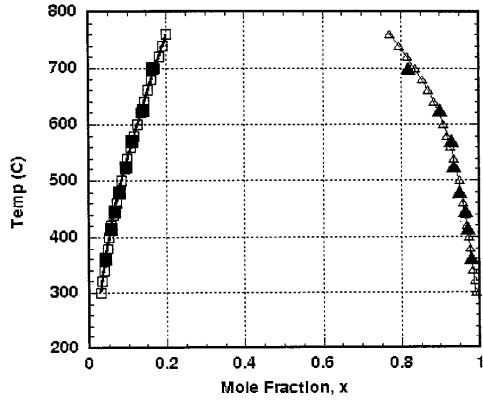
Ein wesentlicher Vorteil von CdTe gegenüber anderen Solarzellenmaterialien ist die Verwendung als polykristallines Material für Dünnschichtsolarzellen [59–61]. Bei Si und GaAs beispielsweise ist dies nicht uneingeschränkt möglich, da die generierten Ladungsträger an den Korngrenzen stärker rekombinieren [62].

---

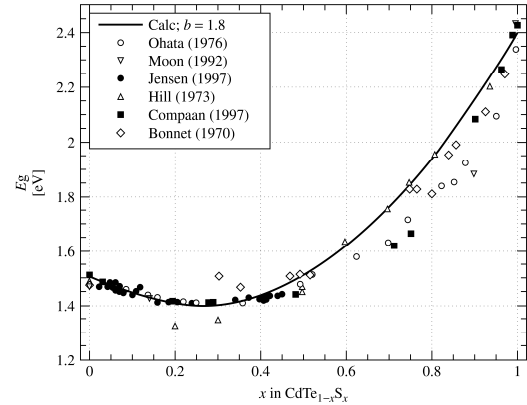
### 2.2.4 Aktivierung

---

Die Aktivierung stellt einen essentiellen Prozessschritt in der Herstellung von CdTe-Solarzellen dar. Dieser Schritt führt zu einer signifikanten Verbesserung des Wirkungsgrades um mehrere % [7, 63]. In der Regel erfolgt eine Aktivierung mit chlorhaltigen Verbindungen. Prinzipiell können HCl [64] und  $\text{FCF}_2\text{Cl}$  (Freon) [65, 66] verwendet werden, wobei im Fachgebiet Oberflächenforschung auch NaCl und  $\text{ZnCl}_2$  im Rahmen von Diplomarbeiten untersucht wurden. In den meisten Fällen wird jedoch  $\text{CdCl}_2$  verwendet. Eine Möglichkeit ist das Aufbringen einer  $\text{CdCl}_2$ -Methanol-Lösung auf die Probe, wobei aber auch Aufdampfen im Vakuum möglich ist. Anschließend erfolgt eine Temperung bei



(a)



(b)

**Abbildung 2.6.:** 2.6a zeigt das von McCandless et al. vorgestellte CdS-CdTe-Phasendiagramm bis zu einer Temperatur von 300 °C [81]. 2.6b zeigt die Bandlücke in Abhängigkeit der Zusammensetzung aus [7].

380 °C bis 450 °C für 15 min bis 30 min [7]. In der Literatur werden verschiedene positive Einflüsse beschrieben, die auf die Diffusion von Chlor in die Schichten zurückzuführen sind. Die  $\text{CdCl}_2$ -Behandlung führt demnach zu Kornwachstum und Kornumstrukturierung sowie Rekristallisation [37, 67–69]. Weitere metallurgische Effekte sind eine Glättung der Oberfläche der CdTe-Körner [70], die Entstehung tiefer Spalte an den Korngrenzen [71] sowie eine Interdiffusion an der CdS/CdTe-Grenzfläche, bei der es zur Bildung einer  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Mischphase kommt [37, 38, 72–79]. Diese Interdiffusion kann das Absorptionsspektrum beeinträchtigen, da die Durchmischung die Bandlücke ändern kann. Aus dem quasibinären Phasendiagramm von Ohata et al. [80] und den Erweiterungen zu tieferen Temperaturen von anderen Arbeitsgruppen [56, 81–85] geht hervor, dass CdS und CdTe nicht vollständig mischbar sind. Dabei gilt die Regel, dass mit abnehmender Temperatur die Mischungslücke stetig größer wird (siehe Abbildung 2.6a). Dennoch ist es möglich, metastabile Phasen über den gesamten Mischungsbereich herzustellen [57, 81, 86–93], so dass ein Verlauf der Bandlücke in Abhängigkeit der Zusammensetzung ermittelt werden kann, wie in Abbildung 2.6b dargestellt (entnommen aus [7]).

Die Bandlücke errechnet sich dabei wie folgt:

$$E_{G,M} = E_{G,A} \cdot x + E_{G,B} \cdot (x - 1) - b \cdot x(1 - x) \quad (2.2)$$

wobei  $E_{G,M}$  die Bandlücke der Mischung,  $E_{G,A}$  und  $E_{G,B}$  die Bandlücke der reinen Materialien,  $x$  der variable Anteil der Verbindung  $\text{A}_x\text{B}_{1-x}$  und  $b$  der Bowing-Parameter ist. Letzterer wurde aus experimentellen Daten zu 1,8 eV bestimmt. Bei einer Mischung von  $x = 0,3$  ergibt sich ein Minimum der Bandlücke von etwa 1,4 eV, was auf einen Wechsel von kubischer (CdTe) zu hexagonaler (CdS) Struktur zurückzuführen ist [80, 81, 83].



Zur Änderung der Bandlücke kommt auch eine Änderung der Gitterkonstante. Die Gitterkonstante der Mischung  $a_M$  verläuft gemäß der „Vegard’schen Regel“ linear zwischen den beiden reinen Materialien  $a_A$  bzw.  $a_B$ , wobei  $x$  wieder der variable Anteil der Verbindung ist (Gleichung 2.3). In der Literatur wird zudem ein Verbrauch des CdS während der Aktivierung festgestellt [94]. Nach Angaben von McCandless et al. wird bei  $1\,\mu\text{m}$  CdTe ca. 40 nm CdS verbraucht [95].

$$a_M = a_A \cdot (1 - x_B) + a_B \cdot x_B \quad (2.3)$$

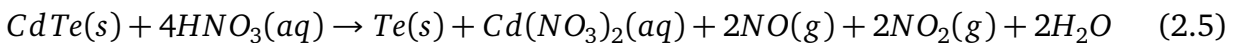
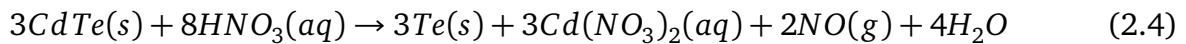
Die Auswirkungen der Aktivierung auf die opto-elektronischen Eigenschaften sind unterschiedlich. Die Interdiffusion reduziert aufgrund des kontinuierlichen Übergangs zwischen den Materialien die Dichte der Grenzflächenzustände, wobei dies eine Folge des Kornwachstums und der damit verbundenen Reduktion der Korngrenzenzahl sein kann [96]. Der Verbrauch des CdS wirkt sich positiv auf die Quanteneffizienzmessungen aus, da weniger Licht absorbiert wird. Allerdings verkleinert sich die spektrale Empfindlichkeit bei kleineren Wellenlängen durch die kleinere Bandlücke von  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  im Vergleich zu reinem CdS. Im Gegenzug wird die spektrale Empfindlichkeit in CdTe bei größeren Wellenlängen verbessert. Ein experimenteller Nachweis beider Auswirkungen wird von Lee et al. [97] und Jensen et al. [98] gegeben.

---

### 2.2.5 Rückkontakt

---

Der Rückkontakt wird in der Regel über zwei Teilschritte erzeugt. Nach der Aktivierung müssen die Oberflächenoxide wieder entfernt werden, was meist über einen nasschemischen Ätzschritt realisiert wird. Die CdTe-Oberfläche wird mit einer sogenannten NP-Ätze behandelt, die aus Salpeter- ( $\text{HNO}_3$ ) und Phosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) sowie de-ionisiertem Wasser besteht. Die wesentlichen Reaktionen beim Ätzvorgang können dabei wie folgt angenommen werden [99]:



Außer der Entfernung der Oxide führt das Ätzen zu einer Telluranreicherung an der Oberfläche. Diese ist hochleitfähig und bildet zum Valenzband des CdTe eine Barriere von 0,5 eV [100]. Maßgeblich für eine gute Rückkontaktbildung könnte die Abwesenheit des Cadmiums an der Oberfläche sein. Zum einen werden für den Effekt des Fermi-Level-Pinning



Cadmiumdefekte ( $\text{Cd}_i$ , Cadmium auf Zwischergitterplätzen und  $\text{V}_{\text{Cd}}$ , Cadmium-Leerstellen) angeführt [13]. Zum anderen zeigte sich, dass CdTe mit Metallen reagiert und sich dabei nach Gleichung 2.6 zersetzt [49]. Das freiwerdende Cadmium würde somit wieder zum Pinning des Fermi-niveaus führen.



Im zweiten Schritt wird dann ein weiteres Material (Gold, Molybdan oder Nickel) aufgebracht. Gute Wirkungsgrade können auch mit Kupfer-haltigen Rückkontakten erreicht werden, jedoch ist die Langzeitstabilität dieser Zellen fraglich [101].

## 2.3 Nukleation und Schichtwachstum

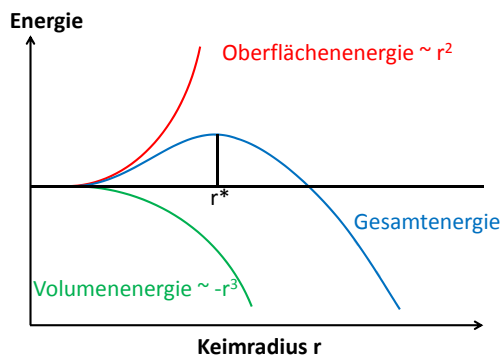
Für ein Schichtwachstum aus der Gasphase muss die Adsorption größer als die Desorption sein, also die Anzahl der auftreffenden Teilchen größer sein als die Anzahl der re-evaporierten bzw. abgeprallten Teilchen. Die Teilprozesse sind dabei Kondensation, Nukleation und Schichtwachstum [102]. Nach der Kondensation der Adatome durch Wechselwirkung mit der Oberfläche (Adhäsion, Chemisorption oder van-der-Waals-Kräfte) können diese diffundieren und sich ggf. zu kleineren Verbunden, „Cluster“, anlagern. Erst ab einer kritischen Keimgröße  $r^*$  gilt ein Cluster dann als thermodynamisch stabil und löst sich nicht mehr auf. Bis zur kritischen Keimgröße wird Energie für die Schaffung neuer Oberflächen aufgebracht, was zu einer Destabilisierung bzw. dem Auflösen des Keimes führt. Die freie Enthalpie eines Clusters  $\Delta G_{\text{Ges}}$  setzt sich unter Annahme eines kugelförmigen Keimes aus einer aufzubringenden Oberflächenenergie  $\Delta G_{\text{OF}}$  und einer freiwerdenden Volumenenergie  $\Delta G_{\text{Vol}}$  zusammen, wie anhand von Abbildung 2.7 und Gleichung 2.7 dargestellt.

$$\Delta G_{\text{Ges}} = \Delta G_{\text{OF}} + \Delta G_{\text{Vol}} = (4\pi r^2 \gamma) - \left( \frac{4}{3} \pi r^3 \Omega \cdot \Delta \mu_r \right) \quad (2.7)$$

mit Oberflächenspannung pro Fläche  $\gamma$ , relativer Volumenbeitrag pro Atom  $\Omega$  sowie dem Beitrag des Atoms zur Bindungsenergie des Clusters  $\Delta \mu_r$ . Dieser Beitrag nimmt mit der Übersättigung  $p/p_0$  in der Gasphase zu (es gilt:  $\Delta \mu_r = \ln \frac{p}{p_0} \cdot kT$ ).

Der Wachstumsmodus der Schicht wird durch die Wechselwirkung an der Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht bestimmt. Es treten drei phänomenologisch verschiedene Modi auf, die abhängig von Oberflächenenergie des Substrats und der Schicht, der Grenzflächenenergie sowie der Gitterfehlانpassung auftreten können.

Der Frank-van-der-Merwe-Modus beschreibt das Lagenwachstum auf dem Substrat und tritt auf, wenn die Oberflächenenergie des Substrats größer als die Summe aus Oberflächenenergie



**Abbildung 2.7:** Energie eines Keims/ Cluster in Abhängigkeit vom Radius. Keime sind erst ab  $r^*$  thermodynamisch stabil.

gie des Adsorbats und der Grenzflächenenergie ist.

Bei dem Volmer-Weber-Modus ist dagegen die Summe aus Oberflächenenergie des Adsorbats und der Grenzflächenenergie größer als die Oberflächenenergie des Substrats, so dass es zu einem Inselwachstum kommt.

Der Stranski-Krastanov-Modus ist eine Mischung aus den beiden anderen Modi. Dieser beschreibt ein Lagen- und Inselwachstum und tritt beispielsweise bei Gitterfehlanspassungen zwischen Substrat und Schicht auf.

Eine Gitterfehlanspassung  $\epsilon$  liegt bei unterschiedlichen Gitterkonstanten von Substrat  $a_{\text{Substrat}}$  und Adsorbat  $a_{\text{Adsorbat}}$  vor und berechnet sich nach:

$$\epsilon = \frac{a_{\text{Adsorbat}} - a_{\text{Substrat}}}{a_{\text{Substrat}}} \quad (2.8)$$

Da in vielen Fällen (wie in der vorliegenden Arbeit) nicht auf homo- sondern auf heteroepitaktischen Substraten eine Schicht abgeschieden wird, ist die Gitterfehlanspassung von großer Bedeutung. Unterschiedliche Gitterkonstanten führen zum Aufwachsen einer elastisch verspannten Schicht, die wiederum die elektronischen Eigenschaften negativ beeinflussen kann. Bis zu einer kritischen Schichtdicke können Verspannungen aufgenommen werden, bevor sie durch die Bildung von Versetzungen abgebaut werden.

Die beschriebenen Effekte hängen nicht nur von der Koordination der Adatome (Anzahl nächster Nachbarn) sondern auch von der Oberflächenstruktur eines kristallinen Substrats ab. Bei polykristallinen Substraten werden deshalb häufig verschiedene Wachstumsmodi und Kornorientierungen der aufwachsenden Schicht beobachtet. Bedingt durch die Kinetik gibt es eine Vorzugsorientierung, bei der die schneller wachsenden Kornorientierungen unter Bildung von Poren die langsamer wachsenden Orientierungen überdecken.

---

## 3 Experimentelle Methoden

Auf die verwendeten Methoden zur Abscheidung und Charakterisierung der einzelnen Schichten sowie bestimmter Präparationsschritte für die Zellherstellung wird in diesem Teil der Arbeit näher eingegangen. Zur Untersuchung der optischen, morphologischen, chemischen, strukturellen und elektronischen Eigenschaften kamen ein UV-VIS-NIR-Spektrometer, Rasterelektronenmikroskop sowie Rasterkraftmikroskop, Photoemissionsspektrometer, Röntgendiffraktometer und ein Quanteneffizienz- sowie  $J$ - $U$ -Kennlinienmessaufbau zum Einsatz. Die Verfahren zur Herstellung dünner Schichten im Vakuum werden ebenso vorgestellt, wobei die spezifischen Einstellungen erläutert werden.

---

### 3.1 Probenpräparation

---

---

#### 3.1.1 Substratpräparation

---

Zu Beginn dieser Arbeit erfolgte noch ein manuelles Zuschneiden auf entsprechende Probenabmessungen von Glasplatten, was jedoch zu einem gewissen Ausschuss und Beschädigung der Probenoberfläche führte. Später kamen kommerziell erhältliche Glassubstrate mit bereits aufgetragenen Fluor dotiertem Zinnoxid (FTO,  $\text{SnO}_2\text{:F}$ ) als Frontkontakt der Firma „Pilkington“ (TEC-15) zum Einsatz. Zusätzlich ist laut Herstellerangaben ein undotiertes  $\text{SnO}_2$  auf dem FTO aufgebracht. Die Substrate wurden bereits in Abmessungen von 20 mm x 20 mm und einer Dicke von 3,2 mm geliefert, so dass ein manuelles Zuschneiden entfiel. Anlehnend an industrielle Abscheideprozesse wurden die Substrate vor dem Einschleusen in das Vakuum gereinigt. Hierzu wurde die erarbeitete Vorgehensweise von J. Luschitz weiter genutzt [103]. Die einzelnen Proben wurden in insgesamt drei Ultraschallbädern mit verschiedenen Lösungsmitteln gereinigt. Das Reinigen in Seifenlösung (Edisonit) (30 min), dann Isopropanol (20 min) und anschließend deionisiertem Wasser (20 min) diente zur Entfernung von Ölen und Fetten auf den Substratoberflächen. Zwischen den einzelnen Bädern wurden die Proben kurz mit deionisiertem Wasser gespült, um Rückstände nicht ins nächste Bad zu verschleppen. Abschließend wurden die Proben mit Stickstoff getrocknet und in vorher gereinigte und verschließbare Kunststoffbehälter einzeln abgelegt. Vor dem Einschleusen in die Vakuumanlage wurden die Proben auf Molybdänhalter geschraubt, ohne die Oberfläche erneut zu kontaminieren und nochmals mit Stickstoff abgeblasen.

---

Um letzte Adsorbate von der Oberfläche zu entfernen, wurden die Substrate ab einem späteren Zeitpunkt vor der ersten Abscheidung als zusätzlicher Reinigungsschritt für 20 min bei 520 °C in einer Kammer des integrierten Systems DAISY-Sol geheizt.

---

### 3.1.2 CdS-Abscheidung

---

Zur Abscheidung der dünnen Schichten im Vakuum steht in der Arbeitsgruppe das integrierte System DAISY-Sol (**DA**rmstädter **I**ntegriertes **S**ystem für **S**olarzellenforschung) zur Verfügung (Abbildung 3.1). Das System besteht aus einer Präparationseinheit und einer Analyseeinheit, auf die in Kapitel 3.2.1 näher eingegangen wird. Die Präparationseinheit besteht aus sechs Depositionskammern mit unterschiedlichen Abscheideverfahren, v. a. für CdTe-Solarzellen. Zur Verfügung stehen eine Sputterdeposition für den Rück- und Frontkontakt, eine Kammer für die in-situ CdCl<sub>2</sub>-Aktivierung, eine Kammer für die Closed Space Sublimation (CSS) für CdS, in die auch die CdS-Sputterdeposition integriert ist, eine CSS-Kammer für CdTe, eine Kammer für das gleichzeitige Verdampfen (*engl.*: **Physical Vapor Deposition**, PVD) von CdS und CdTe abgeschieden werden können und schließlich eine Kammer für chemische Gasphasenabscheidung (*engl.*: **Chemical Vapor Deposition**, CVD). Der Vorteil des Systems besteht darin, dass zwischen den einzelnen Abscheidungen und der Analyse das **Ultra-Hoch-Vakuum** (UHV) nicht gebrochen werden muss. Dadurch ist gewährleistet, dass keine Verunreinigungen nach den Abscheidungen auftreten, was sich letztlich negativ auf die gefertigten Bauteile auswirken könnte. Durch eine zentrale Verteilerkammer in der Mitte ist ein Transfer zwischen den sechs unterschiedlichen Depositionskammern und der Transferkammer möglich. Der Basisdruck des Systems beträgt ca. 10<sup>-9</sup> mbar.

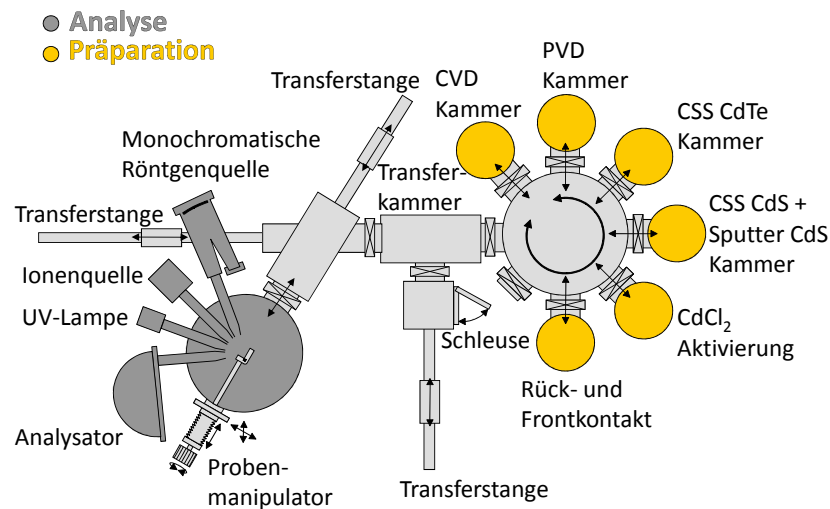
Als CdS-Abscheideverfahren kamen in dieser Arbeit die Kathodenzerstäubung und das thermische Verdampfen zum Einsatz, weshalb beide Verfahren im folgenden näher beschrieben werden.

---

### Magnetron- Kathodenzerstäubung

---

Die Kathodenzerstäubung gehört zu der Gruppe der physikalischen Gasphasenabscheidungsverfahren (PVD) [104]. Im Gegensatz zur thermischen Verdampfung wird die gasförmige Spezies nicht durch Heizen sondern durch Beschuss einer Target-Oberfläche im Vakuum erzeugt. Das Target besteht dabei aus dem abzuscheidenden Material und stellt die Kathode dar. Die Anode bildet die Abschirmung um das Magnetron herum, die wie die restliche Kammer geerdet ist. Durch eine anormale Glimmentladung in der Nähe des Targets wird ein Plasma erzeugt, das positiv geladene Ionen in Richtung Target beschleunigt. Bei

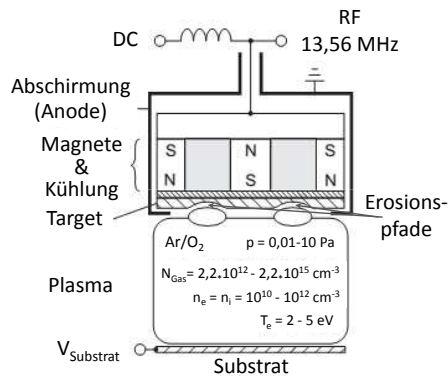


**Abbildung 3.1.:** Schematische Darstellung des integrierten Systems DAISY-Sol. Sowohl die Präparationseinheiten, als auch die Analyseeinheit sind miteinander verbunden, so dass das Vakuum nicht gebrochen werden muss.

genügend großer Energie schlagen oder zerstäuben (*engl.*: to sputter) die Ionen Partikel aus der Target-Oberfläche. Diese Partikel wiederum können auf dem Substrat kondensieren und somit ein Schichtwachstum induzieren.

Zur Erzeugung eines Plasmas dient entweder eine Anregung mittels Gleichstrom (*engl.*: direct current, DC) oder Wechselstrom mit Radiofrequenz (*engl.*: radio frequency, RF) mit 13,56 MHz wie von der „Federal Communications Commission“ in USA festgelegt. Durch die unterschiedlich großen Flächen zwischen Target und Kammer ist gewährleistet, dass beim RF-Sputtern im Wesentlichen ein Materialabtrag vom Target erfolgt. Mit der RF-Methode können auch isolierende Materialien gesputtert werden.

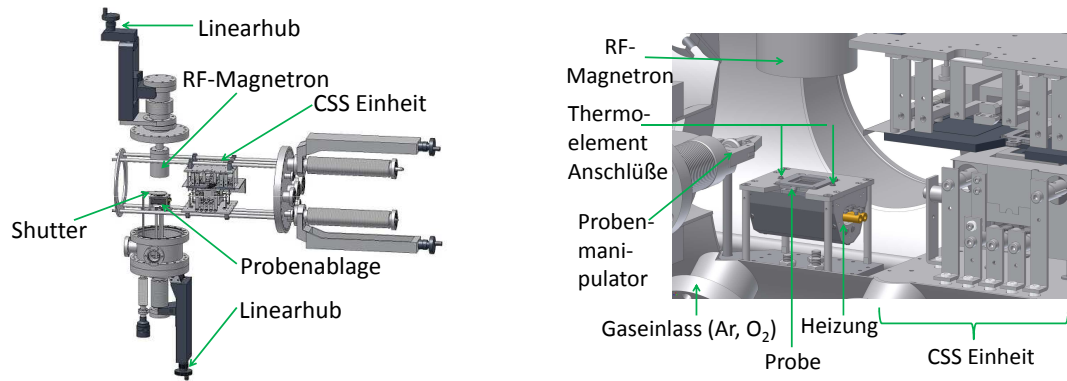
Zusätzlich können bei der RF-Methode auch Magnete unterhalb des Targets eingesetzt werden, so dass man von Magnetron-Sputtern spricht. Eine Schemazeichnung eines planaren Magnetron-Sputteraufbaus, wie er auch in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde, ist in [Abbildung 3.2](#) dargestellt (nach [\[105\]](#)). Die Anordnung der Permanentmagnete ist so ausgelegt, dass die magnetischen Feldlinien oberhalb des Targets geschlossen sind (*engl.*: balanced magnetron). Durch das zusätzliche Magnetfeld und die dadurch entstehende Lorentzkraft werden hauptsächlich Elektronen im Plasma auf eine Spiralbahn in der Nähe der Targetoberfläche gezwungen [\[106\]](#). Die Ionisationswahrscheinlichkeit der Gasatome im Plasma steigt, was letztlich in einem erhöhten Ionenbeschuss auf dem Target resultiert.



**Abbildung 3.2:** Schematischer Aufbau einer planaren Magnetron-Kathode mit geschlossenen magnetischen Feldlinien. Ebenfalls angegeben sind typische Werte für die Gasdichte  $N_{\text{Gas}}$ , Ionen- ( $n_i$ ) bzw. Elektronendichte ( $n_e$ ) und Elektronentemperatur  $T_e$ . Prozessgas ist im Normalfall Ar oder Ar/O<sub>2</sub> (nach [105]).

Es entsteht ein sogenannter Erosionspfad (engl.: race track). Dadurch steigt die Abtragsrate gegenüber Kathoden ohne Magnetfeld um 1 bis 2 Größenordnungen an [107, 108], wodurch die Depositionsrate auf dem Substrat ebenfalls ansteigt. Der Vorteil hierbei ist, dass eine Entladung bei vergleichsweise niedrigeren Drücken und höheren Stromdichten erfolgen kann. Eine Wasserkühlung verhindert ein Aufheizen des Targets durch den Ionenbeschuss. Es wird überwiegend das inerte Edelgas Argon als Prozessgas eingesetzt [104]. Eine andere Variante, bei der die magnetischen Pole unterschiedlich stark sind, wurde von Window und Savvides entwickelt [109]. Bei dieser unbalancierten (engl.: unbalanced magnetron) Kathode sind nicht alle Feldlinien über dem Target geschlossen. Als Resultat ergibt sich ein höherer Elektronen- und Ionenbeschuss auf dem Substrat, der Einfluss auf die Eigenschaften der Schicht haben kann. Es können sich Textur oder Wachstum ändern oder Verspannungen und plastische Verformungen eingebracht werden [110].

Für die Sputterdeposition stand keine eigene Kammer zur Verfügung, so dass dieses Verfahren in die bestehende CdS-CSS-Kammer integriert werden musste. Abbildung 3.3 zeigt den Aufbau anhand von CAD-Bildern, wie er zusammen mit der Kollegin Gabi Haindl erarbeitet wurde. Es wurde bei der Konstruktion darauf geachtet, dass beide Einheiten unabhängig voneinander genutzt werden konnten. Die Sputtereinheit ist durch jeweils einen Linearhub am Magnetron und der Probenablage vertikal verfahrbar, so dass diese bei Bedarf herausgedreht werden können. Die Magnetronkathode (ION'X-2"UHV) der Firma „Thin Film Consulting GmbH“ mit einem planaren CdS-Target der Reinheit 99,999% („Testbourne Ltd.“, Cl-9005-DS, 50,8 mm Durchmesser [2 Zoll] und 3,175 mm Dicke) ist dabei die Hauptkomponente des Sputteraufbaus. Weiterer Bestandteil ist ein RF-Generator der Firma „Hüttinger Elektronik GmbH & Co. KG“, PFG 300 RF) mit zugehöriger Matchbox („Hüttinger Elektronik GmbH & Co. KG“, PFM 1500 A), die das elektrische Anpassungsnetzwerk darstellt und über ein Kabel an die Magnetronkathode angeschlossen ist. Die Probe wird mit der zu beschichtenden Seite nach oben auf die Ablage gelegt. Eine gezielte Abscheidedauer wird durch einen drehbaren Shutter gewährleistet. Eine handelsübliche Niedervolt-Halogenlampe dient als Probenheizung. Die Heizleistung wird über einen Regler der Firma



**Abbildung 3.3.:** Links: CAD-Innenansicht der modifizierten Abscheidekammer. Neben den horizontal verfahrbaren Tiegeln der CSS-Einheit sind die beiden vertikal verfahrbaren Einheiten des Sputteraufbaus dargestellt. Durch die beiden Linearhübe wird eine Kollision mit der CSS-Einheit vermieden, so dass beide Einheiten in der Kammer verwendet werden können. Rechts: CAD-Detailansicht der Probenablage. [CAD-Bilder von Gabi Haindl zur Verfügung gestellt].

„Eurotherm“ (Typ 2416) gesteuert. Zur Temperaturmessung und Regelung sind zwei Thermoelemente (Nickel-Chrom/ Nickel, Typ K) auf der Probenablage angebracht. Da auf der Probenoberfläche während der Experimente kein Thermoelement befestigt werden kann, wurde im Vorfeld mithilfe einer sogenannten Blindprobe (*engl.*: Dummy) eine Temperaturkalibration durchgeführt. Auf dieser Blindprobe wurde mittig ein Thermoelement (Typ K) angebracht und in 5 %-Schritten die Heizleistung von 0 % auf 45 % erhöht, bei einer Maximalleistung von 200 W.

Zu Beginn einer Versuchsreihe, mit dem Einbau eines neuen Targets oder der Unterbrechung des Vakuums wurde das Magnetron zunächst im Leerlauf (ohne ein Substrat) eingefahren. Dieser Vorgang wird als Konditionierung bezeichnet und dient zur Entfernung von Kontaminationen auf der Oberfläche des Targets [111]. Ein anderer wichtiger Aspekt der Konditionierung ist die Herstellung eines Gleichgewichtszustandes auf der Target-Oberfläche. Es ist bei Metalloxiden bekannt, dass der im Vergleich zum Metall leichtere Sauerstoff in der Regel bevorzugt herausgelöst wird (*engl.*: preferential sputtering) [104, 107]. Dadurch verändert sich die Zusammensetzung lokal an der Target-Oberfläche. Nach einer gewissen Zeit stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, so dass sich die Zusammensetzung der Target-Oberfläche und der herausgelösten Partikel angleichen [112].

Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über die variablen Prozessparameter des Sputteraufbaus. Wenn nicht explizit im Text angeführt, wurden die angegebenen Standardeinstellungen verwendet. Vor jeder Abscheidung wurde eine kurze Konditionierungsphase mit geschlossenem Shutter über der Probe durchgeführt, um mögliche Kontaminationen durch den CSS-Aufbau zu entfernen. Gerade zu Versuchsbeginn wurde eine geringe Leistungsdichte von 0,8 W gewählt, da es in der Literatur Hinweise gibt, dass eine erhöhter Ionenbeschuss auf dem Substrat zu mehr Absorption in der Schicht führt [113].



**Tabelle 3.1.:** Variable Prozessparameter und Standardeinstellungen des Sputteraufbaus.

Prozessparameter	Varationsbreite	Standardeinstellung
Temperatur [°C]	RT – 450	-
Druck [mbar]	$1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Abstand Target – Probe [cm]	2,8 – 27,8	7
RF-Leistung [W] (-sdichte [W/cm <sup>2</sup> ])	0 – 300 [0 – 15]	16 (0,8)
Gasatmosphäre [-]	Ar <sub>x</sub> (O <sub>2</sub> ) <sub>1-x</sub> mit $0 \leq x \leq 1$	x = 1
Gesamtgasfluss Ar+O <sub>2</sub> [sccm]	0 – 40	10
Abscheidedauer [min]	beliebig	-

## Thermisches Verdampfen

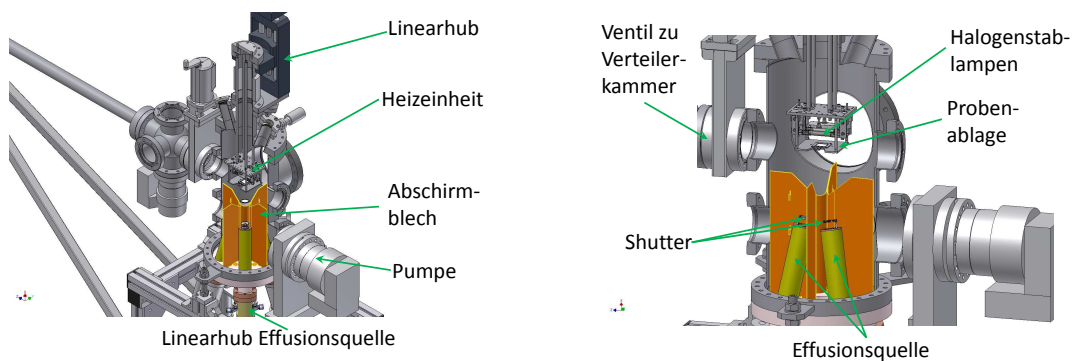
Als weitere CdS-Abscheidevariante und zur Abscheidung der gradierten CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>-Schichten kam in dieser Arbeit das thermische Verdampfen zum Einsatz. Das thermische Verdampfen gehört ebenso wie das Kathodenzerstäuben zu den physikalischen Gasphasenabscheidungsverfahren (PVD). Allerdings werden anders als bei der Kathodenzerstäubung für das Verdampfen geringere Drücke in der Kammer vorausgesetzt, damit die mittlere freie Weglänge (im Vergleich zum Abstand Quelle–Substrat) genügend groß ist und somit Zusammenstöße mit anderen Gasteilchen minimiert werden. Zudem muss der Prozessdruck unter dem Dampfdruck des zu verdampfenden Materials liegen. Nachteilig beim Verdampfen können stark unterschiedliche Dampfdrücke der einzelnen Komponenten von Verbindungen sein, da dies zu unterschiedlichen Depositionsraten und schließlich zu Unterschieden in der Stöchiometrie führen kann- wie beispielsweise bei Cu<sub>2</sub>Te [114]. Weiterhin kann es bei Legierungen auch zu einer Verarmung der leicht flüchtigeren Komponente im Tiegel kommen oder zu Reaktionen untereinander, während bei chemischen Verbindungen ein Zersetzen der Substanzen auftreten kann [115, 116]. CdS und CdTe zeigen glücklicherweise kein entsprechendes Verhalten, so dass ein kongruentes Verdampfen zu stöchiometrischen Zusammensetzungen führt [45, 117–120] (siehe auch Kapitel 2.2.2 und 2.2.3).

Problematischer ist beim Verdampfen die Re-Evaporation (Resublimation) vom Substrat, da die Teilchen lediglich eine Energie von 0,2 eV-0,3 eV beim Aufprall haben [115]. Im Vergleich dazu sind die Energien beim Sputtern wesentlich höher, so dass es schon bei relativ niedrigen Substrattemperaturen zu einer erhöhten Desorption von Teilchen an der Oberfläche kommen kann. Zerstäubte Targetpartikel haben in der Gasphase eine Energie von 10 eV-40 eV, die noch durch Kollisionen abgebremst werden können oder thermalisieren, dennoch ist die Schichthaftung durch den Aufprall und die auftretende Durchmischung besser [115, 116]. Dies muss bei der Depositionsrate ebenso beachtet werden wie der Haftkoeffizient und der gesamte Teilchenfluss. Mithilfe der Hertz-Knudsen-Gleichung 3.1 folgt:



$$J_{Evaporation} = \alpha_{Evaporation} \frac{p_{GG} - p_H}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot M k_B T_{Quelle}}} \quad (3.1)$$

mit Teilchenfluss des Materials pro Zeit- und Flächeneinheit ( $J_{Evaporation}$ ), Verdampfkoeffizient, der die Kondensationswahrscheinlichkeit für ein gasförmiges Teilchen beim Stoß mit der Substratoberfläche angibt ( $\alpha_{Evaporation}$ ), Gleichgewichtsdampfdruck ( $p_{GG}$ ), Hydrostatischer Dampfdruck ( $p_H$ ), Molekulargewicht der aus der Quelle verdampften Teilchen ( $M$ ), Boltzmann-Konstante ( $k_B$ ) und Temperatur der Effusionsquelle ( $T_{Quelle}$ ).



**Abbildung 3.4.:** Links: CAD-Übersichtsbild mit Innenansicht der PVD-Kammer. Insgesamt verfügt die Kammer über vier Effusionsquellen, wobei zwei Quellen verfahrbar sind. Die Probenablage ist ebenfalls auf einem Linearhub montiert, da diese zum Transferieren variabel verfahrbar sein musste. Rechts: CAD-Detailansicht der Kammer mit Probenablage. Der Probenmanipulator (nicht eingezeichnet) ist auf Höhe des Ventils positioniert. [CAD-Bilder von Gabi Haindl zur Verfügung gestellt]

Abbildung 3.4 zeigt den Aufbau der PVD-Kammer mit den insgesamt vier Effusionsquellen Typ Single-Filament Effusionszelle SFC-40-10-WK-SHM der Firma „Createc Fischer & Co. GmbH“. Zwei dieser Quellen sind auf Linearhubs montiert und können damit ebenso wie die Probenablage in z-Richtung verfahren werden. Die Zellen sind alle auf die Probenmitte ausgerichtet, um eine homogene Schichtdickenverteilung auf der Probe zu erzielen. Ein Co-Verdampfen unterschiedlicher Materialien ist durch das gleichzeitige Verwenden mehrerer Effusionsquellen gegeben, was bei der Abscheidung gradiertter  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schichten genutzt wird. Jede Quelle ist zudem mit einem elektronisch steuerbaren Shutter ausgerüstet. Die Quellen bestehen im Wesentlichen aus einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel, der mit einem Heizdraht umwickelt ist und Abschirmblechen (Tantal). Zusätzlich sind die Quellen wassergekühlt, um eine gegenseitige Beeinflussung zu vermeiden und den Kammerdruck niedrig zu halten. Über ein Labornetzgerät des Typs EA-PS 3032-10 B der Firma „EA Elektro-Automatik GmbH & Co. KG“ werden die Effusionsquellen betrieben. Ein Thermoelement des Typs C (Wolfram-

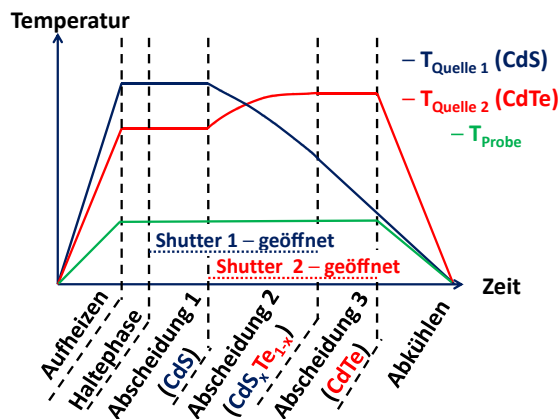
5 %Rhenium und Wolfram-26 %Rhenium) unterhalb des Tiegels dient zur Temperaturregelung und wird über einen Mini 8 Regler der Firma „Eurotherm“ gesteuert. Die Shutter der Quellen werden ebenfalls über diesen Regler gesteuert.

Die Probe liegt während der Abscheidung auf einer Probenablage, die über die Rück- bzw. Oberseite über zwei kommerzielle Halogenstablampen (250 W) geheizt werden kann. Neben der Probe ist auf beiden Seiten jeweils ein Thermoelement (Typ K) angebracht. Über den Mini 8 Regler wird auch die Heizleistung der Lampen und somit die Proben temperatur geregelt. Analog zum Kathodenzerstäuben erfolgte ebenfalls im Vorfeld ein Abgleich der Temperatur auf der Probe mit der Probenablage. Aufgrund von negativen Erfahrungen mit der Probenheizung beim Sputteraufbau ist für diesen Aufbau eine weitere Kalibrationsmessung mit einer zusätzlichen Abdeckung auf dem Standardprobenhalter durchgeführt worden. Durch die Abdeckung sollte ein zusätzliches Aufheizen der Probe durch die Lichtabsorption des aufwachsenden CdS vermieden werden. Abbildung 3.5 zeigt einen Probenhalter mit entsprechenden Deckel, der auf die Rückseite des Standardhalters platziert wird. Auf die Standardgeometrie kann nicht verzichtet werden, da für die CSS CdTe-Abscheidung ein Pyrometer verwendet wird, das auf die Probenrückseite (Glas) fokussiert ist.



**Abbildung 3.5.:** Probenträger in Standardgeometrie und mit zusätzlicher Abdeckung auf der Rückseite. Dadurch sollte ein zusätzliches Aufheizen der Probe durch die Lichtabsorption des aufwachsenden CdS verhindert werden.

Der Mini 8 Regler wird mittels der Software *iTools* der Firma „Eurotherm“ gesteuert. Das Programm erlaubt es, Temperaturprofile segmentweise einzustellen, so dass eine Abscheidung vollautomatisch ablaufen kann. Ein Temperaturprofilschema für eine gradierte  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schicht mit zugehörigen Shutterstellungen ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Der Aufbau ermöglicht die Temperatur der Quelle und der Probe, den Abstand zwischen Quelle und Probe und damit letztlich die Rate zu variieren. Da die Einstellungen nach jeder Abscheidung angepasst werden mussten, wird auf eine tabellarische Übersicht der Standardparameter wie beim Sputteraufbau verzichtet. Eine Anpassung der Tiegeltemperatur ist durch die abnehmende Füllstandshöhe im Tiegel notwendig gewesen. Außerdem musste in regelmäßigen Abständen die Rate überprüft und angepasst werden. Die angegebenen



**Abbildung 3.6:** Schema eines Temperaturprofils einer verdampften gradierten  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schicht mit Shutterstellungen. Über das Programm iTools ist eine segmentweise Einstellung der gewünschten Temperaturen möglich, so dass eine vollautomatische Abscheidung möglich ist.

Schichtdicken sind im Nachhinein ex-situ bestimmt worden, da zu Beginn der Versuche kein Schwingquartz zur Verfügung stand. Der Abstand Quelle–Substrat wurde konstant auf 150 mm gehalten, wenn nicht anders im Text erwähnt.

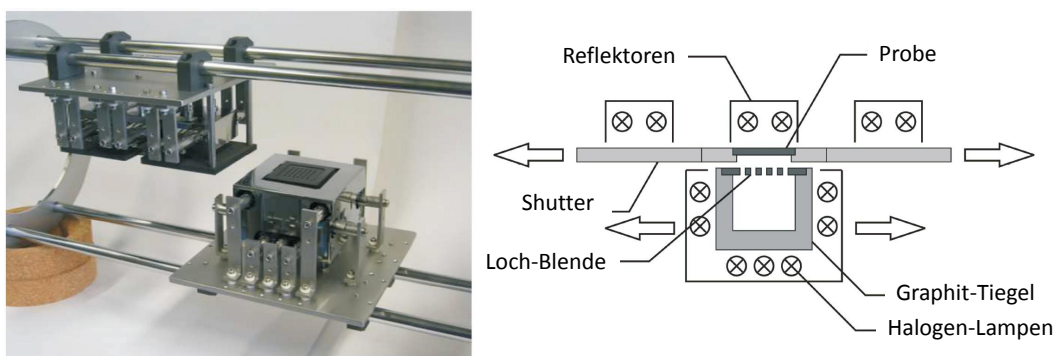
### 3.1.3 CdTe-Abscheidung

CdTe wird, wenn nicht anders erwähnt, mittels CSS-Methode abgeschieden, die ebenfalls zu der Gruppe der PVD-Verfahren zählt. Prinzipiell zeichnet sich die CSS-Methode durch den geringen Abstand zwischen Tiegel und Substrat aus. Dieser beträgt nur wenige Millimeter, so dass lokal ein sehr hoher Dampfdruck des abzuschcheidenden Materials (CdTe oder auch CdS) erzeugt werden kann. Dadurch ist es möglich, sowohl hohe Depositionsraten zu realisieren (mehrere  $\mu\text{m}/\text{min}$ ) als auch bei hohen Substrattemperaturen abzuschcheiden. Eine Resublimation des Materials vom Substrat, wie beim herkömmlichen PVD-Prozess mit dem großen Abstand oder beim Sputtern, wird durch den hohen Dampfdruck teilweise kompensiert bzw. unterdrückt. Die Besonderheit des hier verwendeten Aufbaus bilden die beiden horizontal gegeneinander verfahrbaren Tiegel- und Substrateinheiten aus Graphit, die eine kontinuierliche Bewegung ähnlich einer industrienahen Fertigung erlauben (siehe Abbildung 3.7). Eine Lochplatte (5 x 5 Löcher mit 2 mm Durchmesser) auf dem Tiegel dient zur Homogenisierung der Abscheidung. Ein Heizdraht aus Tantal direkt unter der Lochplatte verhindert ein Zusetzen der Löcher.

Für nähere Details zum Aufbau (wie z.B. Temperaturprofile, Prozesssteuerung und Schema) sei hier auf die Arbeiten von J. Luschitz ([103]) und J. Schaffner ([121]) verwiesen.

In den Arbeiten wird zwischen einer Hoch-(HT) und Tieftemperatur (TT) CdTe-Abscheidung unterschieden. Bei der HT-Abscheidung beträgt die maximale Substrattemperatur  $520^\circ\text{C}$  und wird im Standard Programmablauf nach 15 min erreicht, für 5 min gehalten und nach der Abscheidedauer von 2 min 10 s noch weitere 10 s gehalten bevor die Heizung ausgeschaltet wird. Bei der TT-Abscheidung wird zunächst in 15 min eine Temperatur von  $280^\circ\text{C}$  erreicht und diese für 5 min gehalten. Während der 2 min 10 s dauernden Abscheidung wird

die Temperatur von 280 °C auf 340 °C erhöht und abschließend für 10 s gehalten bevor die Heizung ausgeschaltet wird. Für nähere Details siehe [121].



**Abbildung 3.7.:** Bild und Schema des CSS-Aufbaus. Besonderheit sind die horizontal gegeneinander verfahrbaren Tiegel- und Substrateinheiten, die einen industrienahen Abscheideprozess nachahmen (aus [121]).

### 3.1.4 Aktivierung

Die in dieser Arbeit präparierten Schichten wurden ausschließlich ex-situ in einem naschemischen Prozess aktiviert. Nach dem Ausschleusen aus dem Vakuum (nach der CdTe-Abscheidung) wurden mit einer Pipette fünf Tropfen einer gesättigten  $\text{CdCl}_2$ /Methanol-Lösung auf die Proben geträufelt. Nach dem das Methanol verdunstet war, blieb das weiße  $\text{CdCl}_2$  auf der CdTe-Oberfläche zurück. Die Proben wurden anschließend in der Mitte eines Rohrofens getempert. Als Ausgangsbasis für die Aktivierung der hergestellten Schichten dienten die standardmäßigen Parameter der Arbeitsgruppe, so dass die Temperatur zwischen 380 °C und 400 °C und die Zeit zwischen 20 min und 35 min variiert wurde. Nach dem Aktivierungsschritt wurde die Probenoberfläche mit de-ionisierten Wasser mehrmals gespült, um Rückstände zu entfernen.

### 3.1.5 Rückkontakt

Wenn nicht anders beschrieben, wurden die eigenen Proben mit einem zweiteiligen Rückkontakt, primärer Tellur-Kontakt und sekundärer Gold-Kontakt, komplettiert. Hierfür wurden die Proben in der sog. NP-Ätze (Gemisch aus verdünnter Salpeter- und Phosphorsäure) mit einer Teflonpinzette ca. 30 s geschwenkt bis Bläschen auf der gesamten Probenoberfläche zu sehen waren. Nach einem Spülvorgang mit de-ionisiertem Wasser und anschließendem Trocknen wurde der metallische Gold-Kontakt abgeschieden. Die Proben wurden hierfür in einem Sputtercoater der Firma „Balzers“ (Typ SCD050) gelegt und der sekundäre Rückkontakt durch Kathodenzerstäubung erzeugt. Der Sputtervorgang bei 40 mA für

---

400 s führt zu einer etwa 100 nm dicken Goldschicht. Abschließend wurde die Probe in neun Zellen mit einer Abmessung von 4 mm x 4 mm unterteilt, indem mithilfe einer eigens konstruierten Schablone schmale Streifen abgekratzt wurden.

---

## 3.2 Charakterisierungsmethoden

---

### 3.2.1 Photoelektronenspektroskopie

---

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) beruht auf dem äußeren photoelektrischen Effekt, den Albert Einstein theoretisch im Jahre 1905 beschrieben hat [122]. Durch die Bestrahlung einer Probe mit hochenergetischen Licht können Elektronen aus verschiedenen Zuständen angeregt werden und den Festkörper verlassen, wenn deren Energie größer als die Austrittsarbeit der Probe ist. Dabei wird üblicherweise zwischen röntgeninduzierter (XPS) und UV-induzierter (UPS) Photoelektronenspektroskopie unterschieden. Die Elektronen werden dabei energieabhängig detektiert. Die Anzahl der emittierten Elektronen in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie ist die Messgröße, wobei häufig die Auftragung gegenüber der Bindungsenergie erfolgt. Mithilfe der PES können Aussagen zu elektronischer Struktur, chemischer Zusammensetzung sowie chemische Bindungsverhältnisse an der Oberfläche gemacht werden [123]. Abbildung 3.8 skizziert den Photoemissionsprozess.

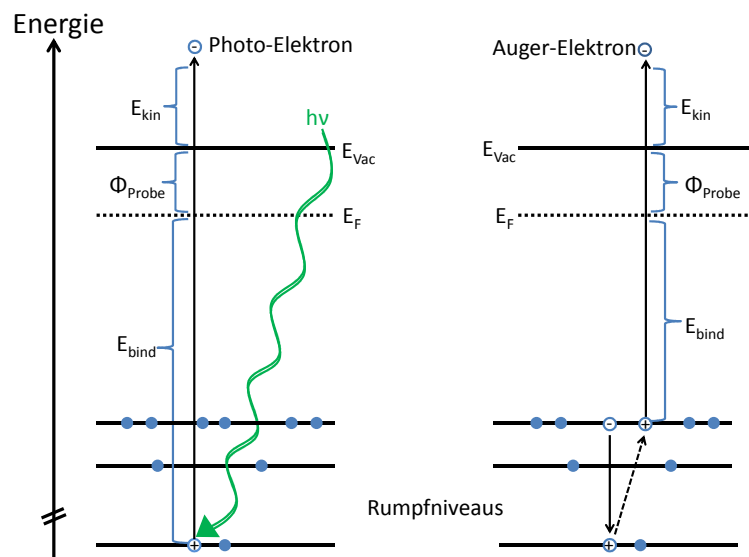
Beim Stoß wird die Energie vollständig auf das Elektron übertragen (Energieerhaltung), so dass folgender Zusammenhang zwischen Bindungsenergie ( $E_{\text{Bind}}$ ), kinetischer Energie ( $E_{\text{kin}}$ ), Lichtenergie ( $h\nu$ ) und Austrittsarbeit der Probe ( $\phi_P$ ) gilt:

$$h\nu = E_{\text{Bind}} + E_{\text{kin}} + \phi_P \quad \Rightarrow \quad E_{\text{Bind}} = h\nu - E_{\text{kin}} - \phi_P \quad (3.2)$$

Da Probe und Analysator elektrisch miteinander verbunden sind, ist zum einen die Fermienergie die Referenzenergie bei der Photoemission (PE) und zum anderen muss ein Elektron zusätzlich noch die Austrittsarbeit des Spektrometers ( $\phi_{\text{Spek}}$ ) überwinden, um detektiert zu werden. Für die Bindungsenergie ändert sich somit Ausdruck 3.2 zu:

$$E_{\text{Bind}} = h\nu - E_{\text{kin}} - \phi_P + (\phi_P - \phi_{\text{Spek}}) \quad \Rightarrow \quad E_{\text{Bind}} = h\nu - E_{\text{kin}} - \phi_{\text{Spek}} \quad (3.3)$$

Durch den obigen Ausdruck wird deutlich, dass die Bindungsenergie eines beliebigen Energieniveaus unabhängig von der Austrittsarbeit der Probe ist. Durch die Messung einer sog. Standardprobe (Metall) wird die exakte Lage des Fermienergiebestimmungs- und somit die Austrittsarbeit des Spektrometers korrigiert. Per Definition wird die Lage der Fermienergie



**Abbildung 3.8.:** Schema des Photoemissionsprozess (links) und Augerprozess (rechts). Bei genügender größer Energie stößt ein Lichtquant ein Elektron aus einer inneren Schale und überträgt dabei vollständig seine Energie. In Summe muss die Bindungsenergie und die Austrittsarbeit überwunden und zusätzlich noch die kinetische Energie aufgebracht werden. Der Augerprozess ist ein Folgeprozess der Photoemission. Dabei kann ein Elektron seine Bindungsenergie auf ein weiteres Elektron übertragen, das dann emittiert wird.

stets auf die Bindungsenergie Null gelegt. Die Lichtenergie ist durch die Verwendung von monochromatisierter Strahlung ebenfalls bekannt, so dass nur noch die Bindungsenergie als unbekannte Größe übrig bleibt.

Neben den Photoelektronen können auch Augerelektronen mit definierter kinetischer Energie gemessen werden (siehe Abb. 3.8 rechts). Bei dem möglichen Nachfolgeprozess wird das entstehende Loch durch ein Elektron einer energetisch höher liegenden Schale gefüllt. Die Energiedifferenz dieses Übergangs kann entweder durch die Emission eines Röntgenquants (Fluoreszenz) oder eines weiteren Elektrons (Augerelektron) umgesetzt werden. Die Augerelektronen besitzen für unterschiedliche Anregungen eine konstante kinetische Energie, da die Energiedifferenz unabhängig von der Lichtenergie ist.

Darüber hinaus können auch inelastisch gestreute Elektronen, sog. Sekundärelektronen, die Probenoberfläche verlassen. Deren Anteil wird bei geringen kinetischen Energien (großen Bindungsenergien) immer größer und ist in den PE-Spektren als kontinuierlicher Untergrund zu erkennen. Die geringste kinetische Energie, die Sekundärelektronen prinzipiell aufweisen können, entspricht der Differenz zwischen Licht- und Bindungsenergie und damit der Austrittsarbeit der Probe. Die Austrittsarbeit kann durch die Bindungsenergie der



Sekundärelektronenkante ( $E_{Bind}^{SK}$ ) der Probe bestimmt werden, wobei dies durch den steilen Abfall der Intensität an der Sekundärelektronenkante in PE-Spektren beobachtet werden kann. Es gilt somit:

$$E_{Bind}^{SK} = h\nu - E_{kin} - \phi_P \quad \Rightarrow \quad \phi_P = h\nu - E_{Bind}^{SK} \quad (3.4)$$

In der vorliegenden Arbeit wurde ein VG-Escalab-250-Spektrometer der Firma „Thermo Scientific“ mit  $AlK_\alpha$ -Anregungsstrahlung ( $E_{AlK_\alpha} = 1486,6 \text{ eV}$ ) mit Monochromator verwendet. Der Analysator wurde im CAE-Modus (constant analyser energy) betrieben. Die Elektronen werden auf eine konstante Passenergie abgebremst und dann im hemisphärischen Halbkugelanalysator nach Energien aufgetrennt. Am Ausgang des Analysators werden die Elektronen von einem oder mehreren sog. Channeltrons detektiert. Für die Messung der Austrittsarbeit wird für UPS-Messungen eine Heliumlampe verwendet, deren charakteristische Linie bei  $E_{HeI} = 21,22 \text{ eV}$  liegt (es gibt auch noch eine zweite Linie bei  $E_{HeII} = 40,81 \text{ eV}$ ). Um möglichst alle Sekundärelektronen zu detektieren, wurde zusätzlich eine Beschleunigungsspannung von 6 eV verwendet.

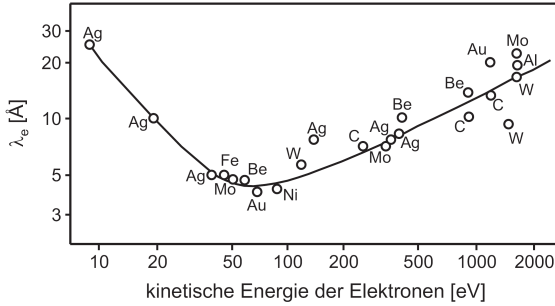
Die Auflösung einer Messung und damit die Linienbreite  $\Delta E_{FWHM}$  (Volle Halbwertsbreite; *engl.*: Full Width Half Maximum) hängt im Wesentlichen von der Linienbreite der Strahlungsquelle  $\Delta E_{Quelle}$ , von der Energieauflösung des Analysators  $\Delta E_{Analysator}$  und von der natürlichen Linienbreite des Übergangs  $\Delta E_{Lebensdauer}$  aufgrund der endlichen Lebensdauer des ionisierten Zustands ab. Zusammengefasst führt das zu folgender Gleichung:

$$\Delta E_{FWHM} = \sqrt{\Delta E_{Quelle}^2 + \Delta E_{Analysator}^2 + \Delta E_{Lebensdauer}^2} \quad (3.5)$$

Durch die Verwendung eines Kristallmonochromators kann  $\Delta E_{Analysator}$  erheblich reduziert werden. Statt einer Linienbreite von 0,85 eV ([124]) wird eine Linienbreite von 0,39 eV erzielt, wie an hochreinen Siliziumwaferproben bei 10 eV Passenergie gemessen worden ist. Sämtliche PE-Detailspektren wurden bei dieser Passenergie aufgenommen. Für die Übersichtsspektren wurde eine Passenergie von 50 eV und für die Sekundärelektronenkanten 0,5 eV verwendet. Für den Valenzbandbereich ergeben sich mit monochromatisierten PES-Messaufbauten Auflösungen um  $\pm 50 \text{ meV}$  [125].

Ein großer Vorteil der PES ist die hohe Oberflächenempfindlichkeit, die aus der starken Wechselwirkung der Elektronen im Festkörper resultiert. Die mittlere freie Weglänge  $\lambda_e$  der emittierten Elektronen ist sehr gering, da nur elastisch gestreute Elektronen, die keinen Energieverlust erleiden, zu den charakteristischen Emissionslinien beitragen. Dadurch ist es möglich, bei etwa 50 eV kinetischer Energie der Elektronen eine minimale Informationstiefe

von 5 Å zu erreichen [126, 127] (Abbildung 3.9). Die inelastisch gestreuten Elektronen bilden den Untergrund, welcher jedoch bei der Auswertung der Spektren mit einer Funktion nach Shirley et al. [128] angepasst und subtrahiert wurde.



**Abbildung 3.9:** Funktion der mittleren freien Weglänge von Elektronen  $\lambda_e$  in Festkörpern in Abhängigkeit der kinetischen Energie.

Weiterhin liefert die PES auch quantitative Informationen. So ist es möglich, die Oberflächenzusammensetzung einer Probe anhand der integralen Intensität der Photoemissionslinien zu bestimmen. Die Intensität  $I_A$  hängt vom Aufbau bzw. geometrischen Faktoren des Spektrometers und dem Photoionisationsquerschnitt ab:

$$I_A \propto \sigma_A \int N_A(x, y, z) \exp\left(\frac{-z}{\lambda_e \cos\theta}\right) dz \quad (3.6)$$

wobei  $\sigma_A$  der Photoionisationsquerschnitt,  $N_A$  die Dichte der Atome des Elements,  $z$  die Koordinate senkrecht zur Oberfläche,  $\lambda_e$  die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen und  $\theta$  der Winkel zwischen der Oberflächennormalen und dem Analysator ist.

Die im Spektrometer gemessene Intensität hängt von weiteren Faktoren ab, wie z.B. der Transmissionsfunktion des Analysators oder der Intensität der Strahlungsquelle. Diese Gerätefaktoren sowie der Photoionisationsquerschnitt der Elemente werden in den sogenannten atomaren Empfindlichkeitsfaktoren (*engl.*: atomic sensitivity factors, ASF) zusammengefasst, so dass sich für den Stoffmengenanteil eines Elements  $x$  folgende Gleichung ergibt:

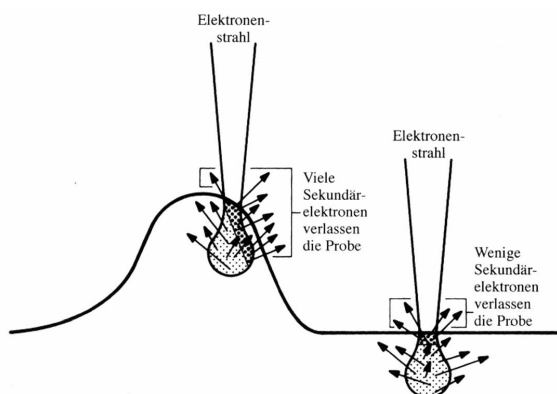
$$\frac{x_A}{x_B} = \frac{I_A \cdot ASF_B}{I_B \cdot ASF_A} \quad (3.7)$$

In der vorliegenden Arbeit wurde auf die tabellierten Werte von Moulders et al. zurückgegriffen [129]. Gemäß den Autoren beträgt die Ungenauigkeit bei der quantitativen Analyse 10%-20%.



### 3.2.2 Rasterelektronenmikroskopie

Bei der **Rasterelektronenmikroskopie** (REM) werden Elektronen auf eine Probe beschleunigt. Durch Wechselwirkung mit der Oberfläche kann beispielsweise die Topographie abgebildet oder die chemische Zusammensetzung bestimmt werden [130, 131]. Eine Feldemissionskathode erzeugt Primärelektronen, die durch ein elektrisches Feld beschleunigt und mithilfe eines komplexen Magnetpulensystems fokussiert und über die Probenoberfläche gerastert werden. Zur Abbildung der Topographie werden Sekundärelektronen verwendet, die durch Anregung von Leitungsband- oder Valenzbandelektronen entstehen. Aufgrund ihrer niedrigen Energie (bis zu 50 eV) treten Sekundärelektronen nur aus den obersten Nanometern der Schicht aus und bilden so die Oberfläche ab [131]. Beim Flächenkontrast werden zum Detektor geneigte Flächen heller abgebildet, abgewandte Flächen erscheinen dunkler. Der Kantenkontrast ist auf das vermehrte Austreten von Sekundärelektronen an Kanten und Ecken im Vergleich zur Fläche zurückzuführen. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 3.10 skizziert (aus [130]).



**Abbildung 3.10:** Schema des Kantenkontrastes der Sekundärelektronen im REM (aus [130]). An Kanten und Ecken treten im Vergleich zur Fläche mehr Sekundärelektronen aus.

Rückgestreute Elektronen (*engl.*: **back scattered electrons**, BSE) erzeugen eine materialabhängige Abbildung der Probenoberfläche. Diese Elektronen entstehen aufgrund der elastischen Streuung der Primärelektronen mit den Atomkernen und stammen aus einer Tiefe von etwa 100 nm. Aufgrund der unterschiedlichen Atommassen erhält man einen Materialkontrast, da mit zunehmender Ordnungszahl die Anzahl der rückgestreuten Elektronen steigt [131].

Darüber hinaus entsteht bei Beschuss mit hochenergetischen Elektronen auch charakteristische (elementspezifische) Röntgenstrahlung, die bei der Energiedispersiven Röntgenanalyse (*engl.*: **energy dispersive X-ray spectroscopy**, EDX) genutzt wird. Dadurch ist es möglich, eine qualitative Probenzusammensetzung zu bestimmen. Weiterführende Informationen finden sich in [131]. Die hier gezeigten Topographie- und Querschnittsaufnahmen wurden an einem FEI XL30 FEG Mikroskop der Firma „Philips“ gemacht. Die Proben wurden durch rückseitiges Anritzen mithilfe eines Diamantstifts in kleinere Abschnitte gebrochen. Um ei-

---

ne elektrostatische Aufladung der CdS-Proben zu verhindern, wurden die Proben mit ca. 10 nm Gold besputtert. Mittels Silberleitpaste wurden außerdem leitfähige Pfade von der Oberfläche zum Probenhalter gezogen.

---

### 3.2.3 Rasterkraftmikroskopie

---

Bei der Rasterkraftmikroskopie (*engl.*: atomic force microscopy, AFM) wird die Probenoberfläche mit einer Sonde abgerastert, um eine dreidimensionale Darstellung zu erhalten. Sie gehört damit zu der Gruppe der Rastensondenmikroskopie. Das Messprinzip beruht auf den atomaren Wechselwirkungen zwischen der Sonde und der Probenoberfläche, die im ersten Schritt mithilfe des Lennard-Jones-Potential beschrieben werden können. Dieses Potential besteht aus einer Überlagerung von attraktiven (große Reichweite) und repulsiven (kleine Reichweite) interatomaren Kräften zwischen einer Messspitze und der zu untersuchenden Oberfläche. Der große Vorteil des AFM besteht in der Messung von nicht leitfähigen Proben, was auch der Antrieb der Entwickler um Binnig und Kollegen 1986 war [132]. Im Gegensatz zum REM muss das AFM nicht unter UHV-Bedingungen betrieben werden. Zudem ist keine aufwändige Präparation der Proben im Vorfeld notwendig, was die Anwendung stark vereinfacht.

Die Sonde besteht aus einem Cantilever (Federarm) mit definierter Federkonstante mit einer Messspitze an dem frei beweglichen Ende. Im Idealfall bildet ein einzelnes Atom den Abschluss dieser Spitze. Der Cantilever verbiegt sich aufgrund der Wechselwirkung zwischen Messspitze und Probenoberfläche. Die Stärke dieser Wechselwirkung beeinflusst die Stärke der Auslenkung der Messspitze, die damit einen Rückschluss auf die Topographie der Oberfläche zulässt. Eine Photodiode detektiert diese Auslenkung der Messspitze durch die relative Änderung des Laserstrahls, der auf die Messspitze gerichtet ist.

Prinzipiell kann ein AFM in drei Messmodi betrieben werden, dem Kontakt-, dem Nicht-Kontakt- und dem intermittierenden Modus, die sich im Wesentlichen durch den Abstand Messspitze zur Oberfläche unterscheiden.

Beim Kontaktmodus berührt die Spitze die Oberfläche und es kommt durch die Abstoßung zu einer Auslenkung des Cantilevers. Weiterhin wird hier zwischen geregelten und unregelmäßigen Kontaktmodus unterteilt. Bei Ersterem wird die Messspitze wieder mit der vorher definierten Kraft auf die Oberfläche gedrückt, wodurch man eine Höheninformation erhält. Im Gegensatz dazu wird beim unregelmäßigen Modus eine konstante Höhe vorgegeben, so dass die Information aus der Stärke der Kraft erhalten wird.

Beim Nicht-Kontakt-Modus wird der Cantilever mit einer leicht oberhalb seiner Resonanz befindlichen Frequenz angeregt. Über die anziehenden Kräfte erfolgt eine Verringerung der Resonanzfrequenz, die einen Rückschluss auf die Stärke der Wechselwirkung erlaubt und damit schließlich auf die Topographie.

---

Der intermittierende Modus ist eine Mischung aus beiden vorherigen Modi. Der Cantilever wird mit einer Frequenz unterhalb der Resonanzfrequenz angeregt, so dass bei maximaler Schwingungsamplitude die Probenoberfläche kurzzeitig berührt wird. Dies führt zu einer Änderung der Frequenz und Amplitude, womit sich letztlich die Topographieinformationen ergeben.

In der vorliegenden Arbeit kam ein Mikroskop des Typs MFP-3D der Firma „Asylum Research“ zum Einsatz, wobei durchgehend im Kontaktmodus gemessen wurde.

---

### 3.2.4 Röntgendiffraktometrie

---

Die Röntgendiffraktometrie (*engl.*: X-ray diffraction, XRD) beruht auf dem Prinzip der Beugung von Röntgenstrahlen an den unterschiedlichen Netzebenen eines Kristallgitters. Nach der Bragg'schen Gleichung (Gleichung 3.8) kann aus den Beugungsmaxima auf den Netzebenenabstand, einer parallel zur Oberfläche ausgerichteten Netzebenenschar, geschlossen werden.

$$n \cdot \lambda = 2 d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (3.8)$$

mit  $n$  natürliche Zahl, die die Beugungsordnung angibt,  $\lambda$  Wellenlänge der anregenden Strahlung,  $d_{hkl}$  Netzebenenabstand mit den Miller'schen Indices und  $\theta$  zugehöriger Beugungswinkel. Konstruktive Interferenz tritt nur auf, wenn die Wellenlänge der anregenden Strahlung im Bereich der Netzebenenabstände liegt und der Beugungswinkel bestimmte Werte aufweist. Daher wird Röntgenstrahlung mit einem Wellenlängenbereich von 0,001 nm-10 nm verwendet, wobei sich besonders gut Kupfer mit seiner charakteristischen  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von 1,54 nm eignet [133].

In der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich polykristalline Schichten untersucht, so dass lediglich Messungen in der sogenannten  $\theta/2\theta$ - oder auch Bragg-Brentano-Geometrie abgebildet sind, wie sie oftmals auch für Pulverproben Anwendung finden. Die Probe ist dabei um einen definierten Winkel ( $\theta$ ) zur Röntgenquelle verkippt und der Detektor nimmt gleichzeitig den doppelten Winkel ( $2\theta$ ) zur Achse des einfallenden Röntgenstrahls ein. Bei polykristallinen Schichten liegen die Kristallite nicht zwangsläufig in einer statistischen Orientierung vor, sondern weisen oftmals eine Vorzugsorientierung bzw. Textur auf [133]. Dieses präferierte Wachstum bestimmter, energetisch bevorzugter Richtungen kann auf gerichtete Abscheidungsprozesse oder Wechselwirkungen zwischen Substrat und aufwachsender Schicht zurückgeführt werden. Entsprechend können bei polykristallinen Schichten mit einer oder mehrerer Vorzugsrichtungen gleichzeitig mehrere Ebenen einer Ebenenschar die Beugungsbedingungen erfüllen. Das resultierende Diffraktogramm weist stark unterschiedliche Intensitätsverhältnisse der Reflexe auf. Ein Vergleich mit Daten von Pulvermessungen

desselben Materials ermöglicht jedoch eine Abschätzung der Stärke der Textur. Der Texturkoeffizient  $C_{hkl}$  wird nach Gleichung 3.9 berechnet, indem die gemessenen Intensitäten mit den Intensitäten eines Pulverdiffraktogramms (mit statistischer Verteilung der Orientierung) gewichtet werden.  $C_{hkl}$  gibt für jeden Reflex die relative Häufigkeit der entsprechenden, parallel zur Oberfläche ausgerichteten Netzebene an.

$$C_{hkl} = \frac{\frac{I_{hkl}}{I_{hkl,0}}}{\left(\frac{1}{N}\right) \sum_{hkl=1}^N \frac{I_{hkl}}{I_{hkl,0}}} \quad (3.9)$$

mit den Miller'schen Indices  $hkl$ , integrale Reflexintensität der Proben  $I_{hkl}$ , integrale Reflexintensität des Referenzpulvers  $I_{hkl,0}$  und der Anzahl der potentiellen Reflexe im gemessenen Winkelbereich  $N$ . Wichtig ist, dass ein ebener, waagerechter Einbau der Proben gewährleistet ist, da eine geringe Verkipfung zu einer starken Abweichung der Reflexintensität bei stark texturierten Proben führen kann. Außerdem erfolgt eine Untergrundkorrektur, da der Beitrag des Substrats bei Überlappung von Substrat- und Schichtreflexen abgezogen werden muss. Die relativen Intensitäten erhält man durch Integration der Flächen unter den Reflexen.

Je nach Verfügbarkeit und Funktionsfähigkeit wurden die Untersuchungen an verschiedenen Geräten durchgeführt: an einem Vierkreisdiffraktometer der Firma „Seifert“ (Typ XRD 3003 PTS) und an zwei Zweikreisdiffraktometern der Firmen „Bruker“ (Typ D8 Advance) und „Siemens“ (Typ D 5000). Wesentlicher Unterschied neben dem Aufbau ist die Verwendung eines Monochromators bei den „Seifert“- und „Siemens“-Geräten, während das Gerät der Firma „Bruker“ lediglich einen energiedispersiven Detektor besitzt.

---

### 3.2.5 I-U-Kennlinien

---

Die Messung von Strom-Spannungs-Kennlinien (*I-U*-Kennlinien) ist eine zerstörungsfreie Untersuchungsmethode und bei Solarzellen weit verbreitet, um wichtige Parameter aufzunehmen. Die Strom-Spannungs-Charakteristik einer Solarzelle wird unter Beleuchtung an einem speziellen Messplatz aufgenommen. Zur Beleuchtung wird ein Solarsimulator herangezogen, da das natürliche Sonnenspektrum mit seinen Tages- und Jahresschwankungen ungeeignet ist. Neben der Form- und Intensitätsänderung durch die Schwankungen beeinflussen auch Breitengrad und Luftverunreinigung das natürliche Sonnenspektrum. Um eine Vergleichbarkeit aller hergestellter Solarzellen untereinander zu ermöglichen, wird das AM1,5G-Spektrum (*engl.*: Air Mass 1,5 Global) herangezogen. Air Mass 1,5 bedeutet, dass das Sonnenlicht den 1,5 fachen Weg durch die Atmosphäre zurücklegt, was einem Winkel von 48° zum Zenit entspricht, bevor es auf die Solarzelle trifft. Global bedeutet, dass im Gegensatz zu Direkt (D), auch Streulicht aus der Atmosphäre miteinbezogen wird. Eine

künstliche Lichtquelle produziert idealerweise dieses AM1,5G-Spektrum, welches eine integrierte Leistungsdichte von  $1000 \text{ W/m}^2$  besitzt. Technisch wird dies durch die Verwendung einer Xenonlampe zusammen mit optischen Filtern realisiert.

Mithilfe der  $I$ - $U$ -Kennlinien können wesentliche Kenngrößen einer Solarzelle bestimmt werden. Zur besseren Vergleichbarkeit unterschiedlicher Solarzellengrößen wird in der Regel der Strom  $I$  in eine Stromdichte  $J$  umgerechnet. Aus den Schnittpunkten der  $J$ - $U$ -Kennlinie mit den beiden Achsen kann die Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$  bei  $U=0\text{V}$  sowie die offene Klemmenspannung  $U_{OC}$  bei  $J=0 \text{ mA/cm}^2$  bestimmt werden.

Aus physikalischer Sicht gleichen sich die Fermi-niveaus an Front- und Rückkontakt beim Kurzschließen der beleuchteten Solarzelle an. Durch Beleuchtung entstehen Elektronen-Loch-Paare, die durch das elektrische Feld in der Raumladungszone (RLZ) räumlich getrennt werden. Über die äußeren Kontakte fließen die Ladungsträger wieder zurück, so dass ein messbarer Strom, der sogenannte Kurzschlussstrom  $I_{SC}$  (engl.: short circuit, SC), entsteht.

Bei einer beleuchteten Solarzelle mit offenen Klemmen erfolgt ebenfalls eine räumliche Trennung der generierten Ladungsträger durch das Feld in der RLZ. Im Gegensatz zu vorher können die Ladungsträger jedoch nicht abfließen, so dass sich eine Spannung, die offene Klemmenspannung  $U_{OC}$  (engl.: open circuit, OC), aufbaut. Diese kann direkt gemessen werden.

Der Füllfaktor (FF) ist ein weiterer Parameter, der bestimmt werden kann. Dieser ist folgendermaßen definiert:

$$FF = \frac{U_{max} \cdot I_{max}}{U_{OC} \cdot I_{SC}} \quad (3.10)$$

mit  $U_{max}$  Spannung und  $I_{max}$  Strom am Punkt maximaler elektrischer Leistung. Die abgegebene Leistung entspricht der Fläche eines Rechtecks innerhalb der Kennlinie. FF gibt das Verhältnis dieser Fläche zur größtmöglichen Fläche  $U_{OC} \cdot I_{SC}$  an. Die maximale elektrische Leistung, die einer Solarzelle entnommen werden kann, ist der sogenannte *MPP* (engl.: Maximum Power Point). Der Wirkungsgrad  $\eta$ , der das Verhältnis von elektrisch erzeugter Leistung  $P_{el}$  zu optisch einfallender Leistung  $P_{opt}$  angibt, ist somit gegeben durch:

$$\eta = \frac{P_{el}}{P_{opt}} = \frac{MPP}{\int P_{AM1,5G}} = \frac{U_{OC} [\text{V}] \cdot J_{SC} [\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}] \cdot FF}{100 [\frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}]} \quad (3.11)$$

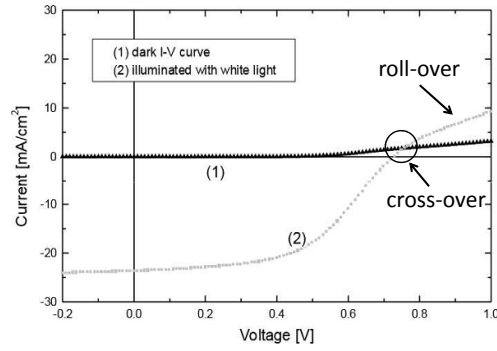
Bei realen Bauteilen müssen noch Abweichungen von den Idealkennlinien berücksichtigt werden. Dafür werden noch der Parallelwiderstand  $R_p$  und der Serienwiderstand  $R_s$  eingeführt.  $R_p$  berücksichtigt dabei Kristall- und Materialfehler, die zu Verlustströmen führen können.  $R_s$  berücksichtigt Transportwiderstände die zu einer Erhöhung des Gesamtwiderstandes führen können. Im Idealfall gilt:

$$R_p \rightarrow \infty \quad R_s \rightarrow 0 \quad (3.12)$$

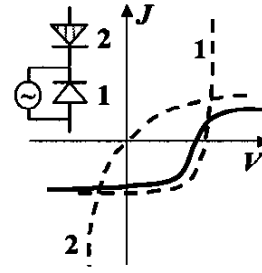
Der hier verwendete Messaufbau für  $J$ - $U$ -Kennlinien beinhaltet einen Solarsimulator Typ 81150 der Firma „LOT-Oriel“, ein SourceMeter Typ 2400 der Firma „Keithley“ mit Zweileitermessung und einen Computer zur Steuerung des SourceMeters. An das SourceMeter oder Source Measure Unit (SMU) wird eine Spannung an die beleuchtete Solarzelle angelegt und gleichzeitig der daraus resultierende Strom gemessen. Die Spannung wurde dabei von  $-1$  V bis  $1,2$  V in  $0,1$  V-Schritten variiert. Der Leuchtfleck ist  $9\text{ cm} \times 9\text{ cm}$  groß, so dass die Solarzellen ( $16\text{ mm}^2$ ) definitiv ausgeleuchtet werden. Dadurch kann problemlos die Stromdichte  $J$  berechnet werden. Ein Verfälschen der Messung durch das Aufheizen der Probe wird durch eine Verschlussblende verhindert, die erst kurz vor der Messung geöffnet wird.

Allerdings weist der verwendete Aufbau eine Besonderheit auf. Aufnahmen des Spektrums mit einem Pyranometer zeigten starke Abweichungen zum AM1,5G-Spektrum, obwohl der Solarsimulator mit einer  $300\text{ W}$ -Xenonlampe und entsprechendem Filter betrieben wird. Daneben treten auch zeitliche Intensitätsschwankungen auf. Aus diesem Grund sind absolute Messungen nur mit Einschränkungen möglich. Ein Vergleich der Daten untereinander ist bei zeitlich kurz aufeinander folgenden Messungen aber unproblematisch. Zur Sicherstellung der Funktionsfähigkeit wurde vor jeder Messreihe das Spektrum mittels Pyranometer überprüft.

Abbildung 3.11 zeigt beispielhafte  $J$ - $U$ -Kennlinien für CdTe. Dabei sind zwei Auffälligkeiten augenscheinlich. Zum einen das Kreuzen, Cross-over genannt, von Dunkel-(1) und Hellkennlinie (2) und zum anderen die negative Krümmung mit abnehmender Steigung im 1. Quadranten, Roll-over genannt. Der Roll-over ist ein bekanntes Phänomen bei CdTe Solarzellen [134–137]. Ursache hierfür ist die Barriere am Rückkontakt, die als eine zum pn-Übergang (Diode 1) entgegengesetzt gerichtete Diode (2) agiert (siehe Abbildung 3.11b aus [134]). Es wird angenommen, dass die beiden Dioden unabhängig voneinander sind [135]. Das Cross-over-Phänomen (Abb. 3.11a) wird nach Koentges et al. [138] durch die Änderung des Sperrsättigungsstrom der Diode am Rückkontakt verursacht. Photonen, die den Rückkontakt erreichen, können vorhandene Fallen in dieser Region wieder aktivieren und so die effektive Dotierung zunichte machen.



(a)



(b)

**Abbildung 3.11.:** Beispielhafte  $J$ - $U$ -Kennlinien von CdTe Solarzellen. a) zeigt den typischen Verlauf mit Cross-over und Roll-over (aus [138]). In b) ist ein von Roussillon et al. [134] vorgeschlagenes Ersatzschaltbild mit zugehöriger Kennlinie für das Roll-over-Phänomen dargestellt.

### 3.2.6 Externe Quanteneffizienz

Wie auch die  $I$ - $U$ -Kennlinienmessung ist die externe Quanteneffizienzmessung (EQE) eine zerstörungsfreie Prüfmethode und ein wichtiger Bestandteil in der Charakterisierung von Solarzellen. Sie beschreibt das Verhältnis von auftreffenden Photonen  $N_{\text{photon}}$  mit einer Wellenlänge  $\lambda$  zu den daraus erzeugten Ladungsträgern  $N_{\text{Ladung}}$ :

$$EQE(\lambda) = \frac{N_{\text{Ladung}}}{N_{\text{photon}}} = SR(\lambda) \cdot \frac{h \cdot c}{e_0 \cdot \lambda} \quad (3.13)$$

mit spektraler Empfindlichkeit  $SR(\lambda)$  (engl.: spectral response), Planck'sches Wirkungsquantum  $h$ , Lichtgeschwindigkeit  $c$  und Elementarladung  $e_0$ . Wobei sich die spektrale Empfindlichkeit aus dem Verhältnis Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}(\lambda)$  und auf die Fläche bezogene optische Leistungsdichte  $P(\lambda)$  zusammensetzt:

$$SR(\lambda) = \frac{J_{SC}(\lambda)}{P(\lambda)} \quad (3.14)$$

Da die spektrale Empfindlichkeit der Probe nicht bekannt ist, wird relativ zu einer kalibrierten Referenzprobe mit bekanntem Quanteneffizienz-Spektrum gemessen. Es gilt:

$$SR_{\text{Probe}}(\lambda) = SR_{\text{Referenz}}(\lambda) \cdot \frac{J_{SC, \text{Probe}}(\lambda)}{J_{SC, \text{Referenz}}(\lambda)} \quad (3.15)$$

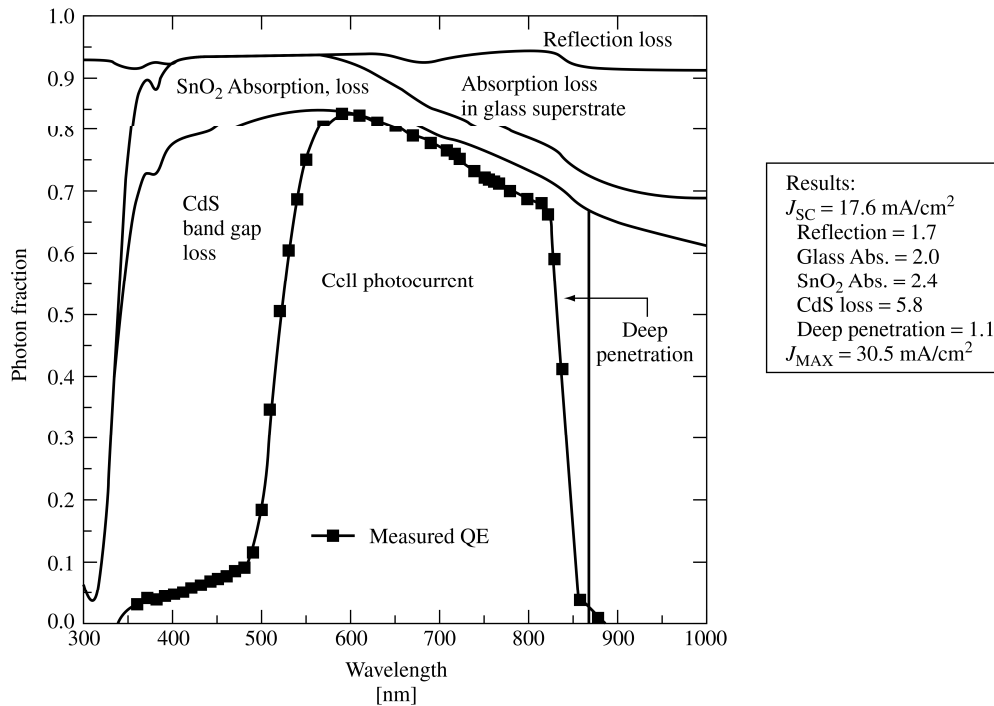
Dadurch ändert sich Gleichung 3.13 zu:

$$EQE_{probe}(\lambda) = SR_{Referenz}(\lambda) \cdot \frac{J_{SC,Probe}(\lambda)}{J_{SC,Referenz}(\lambda)} \cdot \frac{h \cdot c}{e_0 \cdot \lambda} \quad (3.16)$$

Mithilfe der EQE kann außerdem die Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$  für das AM1,5G-Spektrum berechnet werden. Hierfür wird Gleichung 3.13 umgeformt und das AM1,5G-Spektrum eingesetzt und über alle Wellenlängen integriert:

$$J_{SC} = \int \frac{e_0 \cdot \lambda}{h \cdot c} \cdot EQE(\lambda) \cdot P_{AM1,5G}(\lambda) d\lambda \quad (3.17)$$

Neben  $J_{SC}$  können noch weitere Informationen aus EQE-Messungen gewonnen werden. Beispiele sind Verluste durch Schichten (v.a. der CdS-Schicht) vor dem CdTe-Absorber oder Verluste durch Absorption am Rückkontakt (in beiden Fällen reduziert sich die Quanteneffizienz). Abbildung 3.12 zeigt ein externes Quanteneffizienzspektrum mit den verschiedenen wellenlängenabhängigen Verlustmechanismen für CdTe-Solarzellen (aus [7]).



**Abbildung 3.12.:** EQE von CdTe wellenlängenabhängigen Verlustmechanismen (aus [7]).

Der verwendete EQE-Messplatz wurde von den beiden Kollegen Andreas Decker und Sebastian Siol aufgebaut, weshalb für genauere Informationen und Details zum Aufbau auf die Arbeit von A. Decker verwiesen wird [139]. Die wesentlichen Bestandteile sind ein Gittermonochromator zur Einstellung der Wellenlänge. Ein Strahlteiler trennt den Lichtstrahl in zwei Teilstrahlen, so dass neben der zu messenden Solarzelle gleichzeitig auch



die Referenzsolarzelle beleuchtet wird. Eine zeitliche Schwankung im Lichtspektrum kann somit das Ergebnis nicht beeinflussen. Die gemessenen Kurzschlussströme werden mit Hilfe von Vorverstärkern und Lock-In-Verstärkern aufbereitet und an ein selbst geschriebenes LabVIEW-Programm weitergeleitet, was schließlich die Quanteneffizienz und  $J_{SC}$  berechnet. Durch Messung einer zweiten kalibrierten Referenzzelle im Vorfeld der Messreihe wird der Anteil des transmittierten sowie reflektierten Lichtes am Strahlteiler ermittelt. Die EQE der CdTe Solarzellen wurde in einem Bereich von 370 nm bis 950 nm mit einer Schrittweite von 10 nm gemessen.

---

### 3.2.7 Optische Spektroskopie

---



---

#### Transmission

---

Transmissionsmessungen der CdS-Schichten wurden an einem Zweistrahl-UV-VIS-NIR-Spektrometer der Firma „Perkin Elmer“ (Typ Lambda 900) an Atmosphäre durchgeführt. Gemäß dem Lambert-Beer'schen Gesetzes wird auf eine Schicht der Dicke  $d$  treffende Strahlung der Intensität  $I_0$  folgendermaßen geschwächt:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot d} \quad (3.18)$$

wobei  $I$  die detektierte transmittierte Strahlung und  $\alpha$  der material- und wellenlängenabhängige Absorptionskoeffizient ist. Die Transmission  $T$  der Schicht entspricht dabei dem Quotienten aus transmittierter Intensität  $I$  und einfallender Intensität  $I_0$  ( $T = \frac{I}{I_0}$ ). Für die Absorption gilt:  $A = e^{(-\alpha \cdot d)}$ .

Die Summe aus Absorption  $A$ , Transmission  $T$  und Reflexion  $R$  entspricht der Intensität der einfallenden Strahlung und wird zu 1 addiert:

$$A + T + R = 1 \quad \rightarrow \quad T = 1 - A - R \quad (3.19)$$

Aus Transmissionsdaten kann demnach ohne Kenntnis der Reflexion nicht direkt auf Absorptionsdaten umgerechnet werden. Dennoch ist die Kenntnis der Transmission der CdS-Schicht für den Wirkungsgrad und die wellenlängenabhängige Absorption im CdTe entscheidend. Im folgenden wird diese Reflexion als konstant angenommen und nicht weiter berücksichtigt, da die Proben immer mit der Substratseite, also Glasseite, dem Lichtstrahl zugewandt sind. Bei vernachlässigbarer Reflexion  $R$  gilt folglich:  $T = 1 - A$ .

---

Das zur Verfügung stehende Gerät ist mit einer Xenon- und einer Deuteriumlampe ausgestattet. Als Monochromatoren werden holographische Gitter eingesetzt und als Detektor wird ein Photomultiplier bzw. für den NIR-Bereich eine PbS-Zelle verwendet. Die Wellenlänge wurde von 300 nm bis 1500 nm variiert. Vor den Messungen wurde eine Untergrundkorrektur mithilfe der jeweils verwendeten und unbeschichteten Glas-TCO-Substrate durchgeführt, so dass die dargestellten Spektren nur den Beitrag des CdS wiedergeben.

---

## Weißlichtinterferometrie

---

Die Schichtdicken der CdS-Schichten wurden in dieser Arbeit mittels Weißlichtinterferometrie bestimmt. Das zur Verfügung stehende DekTak Profilometer zur Messung der Schichtdicke funktionierte lediglich für die CdTe-Schichten. Bei der Weißlichtinterferometrie wird die Probe mit weißem Licht bestrahlt. Ein Teil des Lichtes wird ausgekoppelt und auf einen Referenzspiegel gelenkt. Das reflektierte Licht der Probe und des Referenzspiegel wird anschließend überlagert. Nur bei Übereinstimmung der optischen Weglängen können sich Interferenzen ausbilden. Wird bei der Abscheidung dünner Schichten ein Bereich des Substrates abgedeckt, kann an dieser Stufe die Schichtdicke bestimmt werden. Der eigentliche Zweck dieser Methode ist eine schnelle Untersuchung der Topographie einer Probe. Für weiterführende Informationen zur Weißlichtinterferometrie sei auf die Literatur verweisen [140]. Im vorliegenden Fall kam ein Gerät der Firma „Zygo“ (Typ NewView 6200) mit einem Objektiv mit 2,5-facher Vergrößerung zum Einsatz.

---

## **Teil II.**

# **Ergebnisse und Diskussion**

---



---

## 4 Kathodenzerstäubte CdS-Schichten

In diesem Abschnitt der Arbeit sollen die verschiedenen Experimente und Untersuchungen zu der CdS-Pufferschicht in CdTe-Dünnschichtsolarzellen gezeigt und deren Ergebnisse diskutiert werden. Dazu werden in drei Kapiteln jeweils die verschiedenen Eigenschaften der alternativen CdS-Abscheidemethoden, Kathodenzerstäubung und physikalisches Verdampfen, erläutert. Zur optischen Charakterisierung wurden Transmissionsspektren mit einem UV-VIS-NIR-Spektrometer aufgenommen. Zur Morphologiebetrachtung kamen ein Rasterelektronen-, sowie ein Rasterkraftmikroskop zum Einsatz. Mithilfe von Röntgenlicht sollten Aufschlüsse über die strukturellen (Röntgenbeugung) und elektronischen Eigenschaften (Photoelektronenspektroskopie) der CdS-Schichten erhalten werden.

Diese alternativen Depositionsmethoden sollen auch zum Teil mit dem in dieser Arbeitsgruppe standardmäßig verwendeten CdS-CSS-Abscheidprozess verglichen werden. Die Auswirkungen einzelner Prozessschritte auf die Eigenschaften der hergestellten CdS-Schichten werden anschließend diskutiert. Zudem soll die Stabilität bzw. Herstellbarkeit von CdTe-Solarzellen mit den alternativen CdS-Abscheideverfahren untersucht werden. Hintergrund sind Erkenntnisse von CSS-CdS-Schichten, die bei hohen CdTe-Abscheidetemperaturen vollständig abgedampft sind. Solarzellen mit ausgewählten Abscheideparametern wurden hergestellt und elektronisch mithilfe von  $J$ - $U$ - bzw.  $EQE$ -Messungen charakterisiert, um Korrelationen auf den Wirkungsgrad zu untersuchen. Die Einzelkapitel schliessen jeweils mit einer Zusammenfassung.

Die drei Abschnitte gliedern sich wie folgt:

- Kapitel 4 zeigt die Ergebnisse zu den Pufferschichten mit gesputtertem CdS.
- In Kapitel 5 werden die Ergebnisse zu thermisch verdampften CdS dargestellt.
- Die Ergebnisse zu thermisch verdampften  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schichten werden in Kapitel 6 diskutiert.

Im ersten Kapitel dieses Abschnittes sollen die Ergebnisse und die daraus gewonnenen Erkenntnisse der kathodenzerstäubten CdS-Schichten gezeigt und diskutiert werden.

Um gewisse Eigenschaften und Beobachtungen besser (oder ohne apparative Einflüsse) klären zu können, wurden zwei unterschiedliche Probenserien ausgewertet. Zum einen wurden Proben mit Schichtdicken im Bereich um 100 nm hergestellt, wie sie auch in den CdTe-Solarzellen Anwendung finden; zum anderen CdS-Schichtdicken um 1  $\mu\text{m}$ . Bei letzteren Dicken können beispielsweise bessere REM-Aufnahmen erhalten werden, da hier vor

---

allem bei Querschnitten weniger Aufladungseffekte auftreten und somit eine hohe Auflösung erreichbar ist. Darüber hinaus müssen bei hinreichend dicken Schichten für die XRD-Messungen keine Korrekturfaktoren für dünne Proben berücksichtigt werden. Allerdings soll an dieser Stelle gleich erwähnt werden, dass unter Umständen an dicken Schichten gemachte Beobachtungen nicht ohne Einschränkungen auf dünne Schichten übertragbar sind.

---

## 4.1 Optische Schichteigenschaften

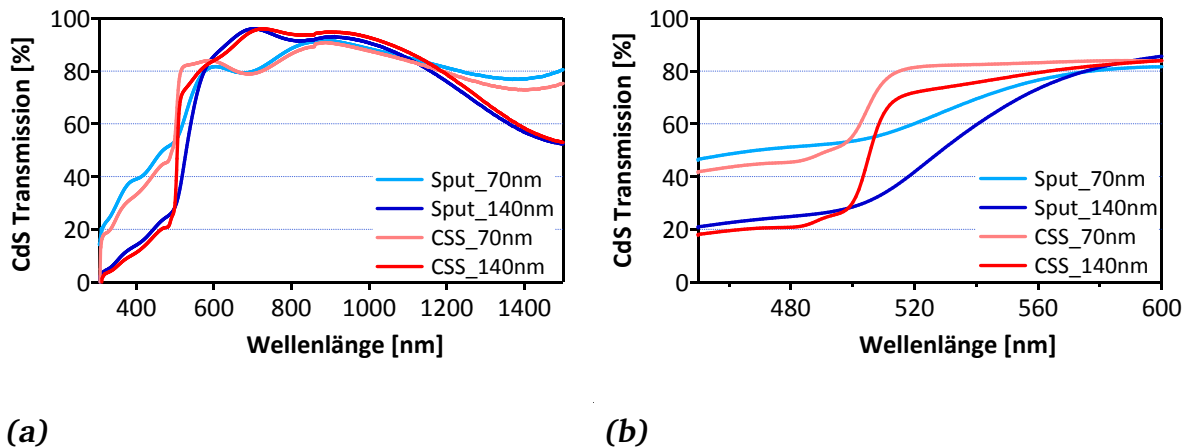
---

Die CdS-Schicht sollte, wie in Kapitel 2 erwähnt, möglichst dünn und lichtdurchlässig sein, um eine maximale Lichtausbeute in der CdTe-Absorberschicht zu gewährleisten und somit den Wirkungsgrad zu erhöhen. Anhand von Transmissionsspektren kann auch ohne Kenntnis von Reflexionsmessungen eine erste Abschätzung gemacht werden, wie gut die optischen Eigenschaften der gesputterten CdS-Schichten sind.

Um diese Eigenschaften besser einordnen zu können, zeigt Abbildung 4.1 eine Gegenüberstellung der Transmission gesputterter und per CSS abgeschiedener CdS-Schichten. Für eine gute Vergleichbarkeit wurde jeweils eine Schicht mit 70 nm und 140 nm hergestellt. Alle Schichten wurden auf den Substraten der Firma „Q-Cells“ abgeschieden, auf denen bereits  $\text{SnO}_2\text{:F}$  als Frontkontakt aufgebracht ist. Die gesputterten Schichten wurden mit den beschriebenen Standardparametern aus Tabelle 3.1 und einer Substrattemperatur von 200 °C hergestellt. Die CSS-CdS-Schichten wurden bei einer Substrattemperatur von 520 °C abgeschieden. Es sei darauf hingewiesen, dass in der Abbildung nur der Beitrag der CdS-Schicht selbst dargestellt ist (die Untergrundkorrektur erfolgte auf das unbeschichtete Glas-TCO-Substrat).

In allen Spektren sind Interferenzen zu erkennen, die auf Reflexion und Interferenz an den Grenzschichten des Schichtaufbaus zurückgeführt werden können. Diese Interferenzen müssen bei Transmissionsmessungen generell berücksichtigt werden [73]. Der abrupte Abfall bei einer Wellenlänge von ungefähr 500 nm ist auf die Absorption an der Bandkante des CdS zurückzuführen und ist ein Hinweis für die gute Kristallinität der Schichten [113, 141]. Eine Zunahme der Transmission bei Wellenlängen unterhalb 500 nm ist gleichbedeutend mit der Abnahme der CdS-Schichtdicke, was sich gut in Abbildung 4.1a erkennen lässt. Da der Verlauf der Spektren in diesem Bereich bei Proben mit gleicher Schichtdicke annähernd identisch ist, kann dies als Bestätigung der mittels Weißlichtinterferometrie bestimmten Schichtdicken gesehen werden.

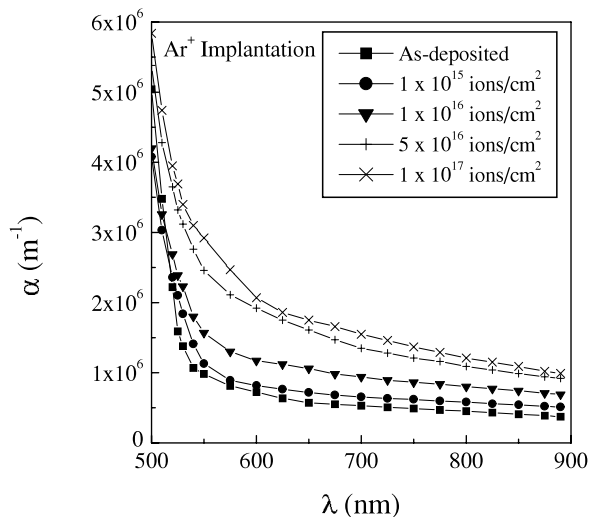
Ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Methoden ist eigentlich nur im Ausschnitt von Abbildung 4.1b zu erkennen. Im Bereich der Absorptionskante um 520 nm zeigen die Spektren der mittels CSS abgeschiedenen Proben einen deutlich steileren Einbruch als die der gesputterten CdS-Schichten. Diese absorbieren also mehr Licht in diesem Bereich als



**Abbildung 4.1.:** Transmission gesputterter CdS-Schichten im Vergleich zu CSS CdS-Schichten. a) Gesamte Spektren. b) Spektrenausschnitt zwischen 450 nm und 600 nm. Die Schichtdicken sind für jeweils zwei Proben nahezu identisch, so dass eine gute Vergleichbarkeit gegeben ist. Die gesputterten Schichten wurden mit den Standardparametern aus Tabelle 3.1 und einer Substrattemperatur von 200 °C hergestellt. Die CSS-CdS-Schichten wurden bei einer Substrattemperatur von 520 °C abgeschieden. Die Spektren zeigen nur den Beitrag der CdS-Schicht auf den jeweiligen Substraten, der Beitrag des Substrats und der Luft wurde subtrahiert.

die CSS-Schichten, was für die Anwendung als Pufferschicht in der CdTe Solarzelle von Nachteil ist. Als mögliche Erklärung könnten Zustände in der Bandlücke angeführt werden, die bereits bei Wellenlängen oberhalb 520 nm zur Anregung von Exzitonen zur Verfügung stehen. Diese Zustände könnten aufgrund der geringeren Substrattemperaturen, und damit einer höheren Defektdichte oder geringeren Kristallinität der Schicht, verursacht werden. Als Ursache für diese Zustände wird beispielsweise von Mártí et al. Sauerstoff angeführt [142]. Die Autoren korrelieren dabei eine Abnahme der elektronischen Leitfähigkeit mit einem Streuzentrum, welches durch den von Sauerstoff verursachten Zustand bei 0,9 eV unterhalb der Leitungsbandkante  $E_{LB}$  entsteht [143]. Dieser Zustand soll laut Mártí et al. auch für die Änderung der Transmission nach einem Tempersschritt verantwortlich sein. Eine mögliche Sauerstoffquelle stellt das Sputtertarget selbst dar. Vorstellbar ist, dass nach einem Einbau nicht lange genug „blind-gesputtert“ (konditioniert) wurde um sämtlichen absorbierten und eindiffundierten Sauerstoff von den obersten Bereichen des Targets zu entfernen. In manchen Fällen konnten an Proben mithilfe der PES auch Sauerstoff gefunden werden. Dieser ist nicht nur an der Oberfläche sondern in der gesamten Schicht vorhanden, wie Messungen nach der Abtragung der Oberfläche durch einen Sputterschritt zeigten. Es konnte aber nicht in allen Proben Sauerstoff nachgewiesen werden, so dass als Ursache durchaus ein nicht genügend konditioniertes Target in Betracht gezogen werden kann.

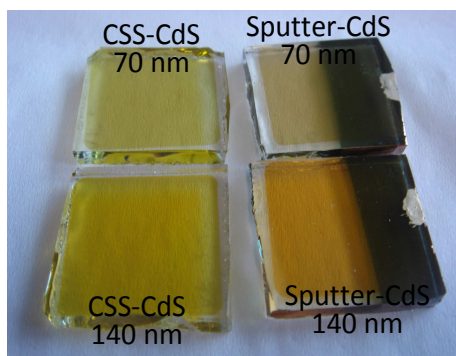
Eine andere Erklärung für die Entstehung der Defekte könnte der Sputterprozess selbst liefern, da es während einer Abscheidung zur Implantation von Argon-Ionen in das Substrat



**Abbildung 4.2:** Absorptionskoeffizient  $\alpha$  in Abhängigkeit der Wellenlänge  $\lambda$  für unterschiedlich starken Argon-Ionenbeschusses auf eine im Vakuum verdampfte CdS-Schicht (aus [113]).

kommen kann. Abbildung 4.2 zeigt den Einfluss von Argon-Ionenbeschuss auf den Absorptionskoeffizienten einer im Vakuum verdampften CdS-Schicht (aus [113]). Mit steigender Energie der implantierten Argon-Ionen nimmt auch der Absorptionskoeffizient im CdS zu. Davon ausgehend wurde in dieser Arbeit mit einer relativ geringen Leistung von 16 W (entspricht  $0,8 \text{ W/cm}^2$ ) gesputtert. Allerdings scheint der Einfluss des Energieeintrages nicht eindeutig geklärt zu sein, da es widersprüchliche Ergebnisse in der Literatur gibt. Shao et al. [42] konnten eine deutliche Verbesserung des Wirkungsgrades (von 2 % auf 11,4 %) mit einem unbalancierten Magnetron und damit hohen Ionenbeschuss erzielen. Hingegen verbesserte sich bei Wendt et al. [144] der Wirkungsgrad mit einer angelegten Vorspannung am Substrat, obwohl der Ionenbeschuss dadurch reduziert wird.

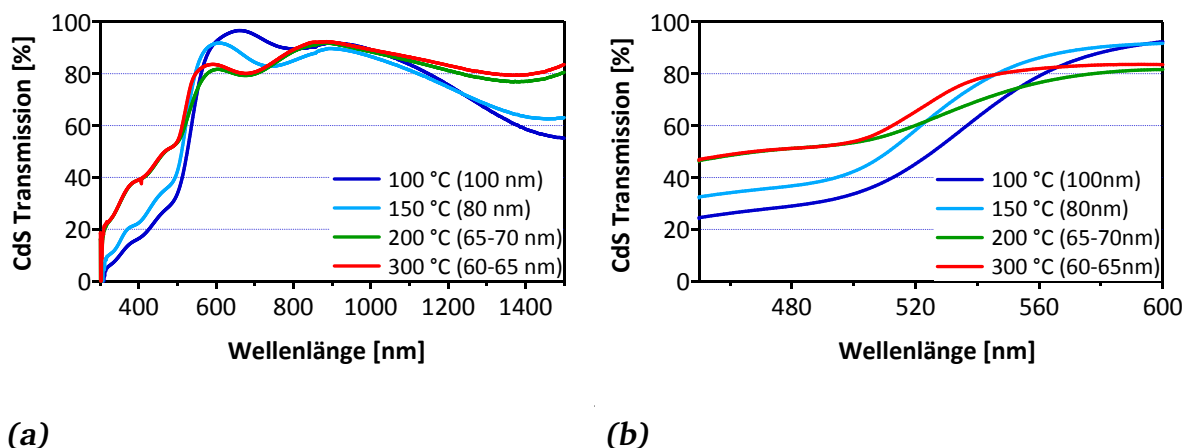
Ein Blick auf die Farben der einzelnen Schichten bestätigt den Eindruck vorhandener Defekte in der Bandlücke. Die gesputterten Schichten, die einen flacheren Verlauf zeigen, sind dunkler und haben einen rötlicheren Ton als die CSS-Schichten (siehe Abbildung 4.3) und absorbieren somit mehr Licht. Durch eine zusätzlich gesputterte Goldschicht für REM-Untersuchungen erscheint eine Seite der gesputterten Proben dunkler.



**Abbildung 4.3:** Optischer Vergleich beider Verfahren. CSS-CdS wurde bei  $520^\circ\text{C}$  und kathodenzerstäubte CdS-Schichten mit den Standardparametern aus Tabelle 3.1 bei  $200^\circ\text{C}$  abgeschieden. Es ist deutlich die dunklere Farbe für die kathodenzerstäubten Schichten zu erkennen. Die rechte Hälfte der gesputterten Proben ist für REM-Messungen zusätzlich mit einer Goldschicht versehen.



Der Einfluss des CdS-Substrattemperatur (bei sonst gleichen Standardparametern und gleichen Schichtdicken) auf die Transmission ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Auch hier sind wieder die Schichtdickenabhängigkeit der Transmission sowie Interferenzen aufgrund des Schichtaufbaus zu sehen.

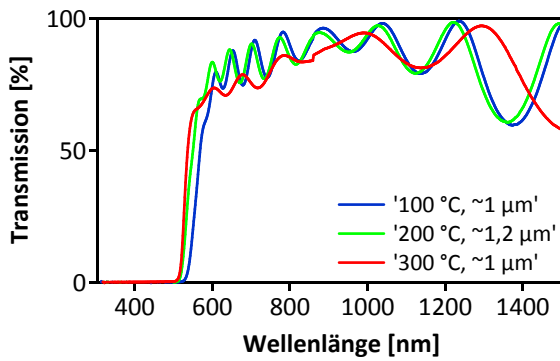


**Abbildung 4.4.:** Transmissionsspektren gesputterter CdS-Schichten, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen, gleichen Standardparametern und mit ähnlichen Schichtdicken hergestellt wurden.

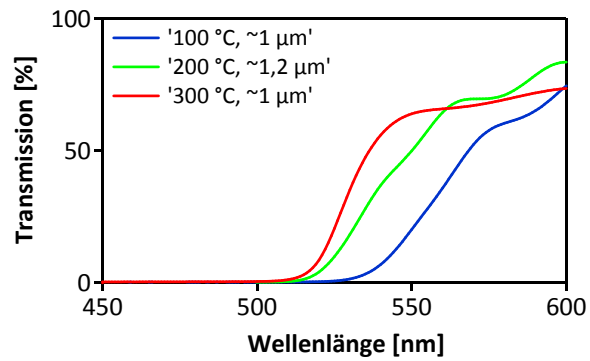
a) Gesamte Spektren. b) Spektrenausschnitt zwischen 450 nm und 600 nm.

Je dünner die Schichten (abgeschieden bei 200 °C und 300 °C) sind, desto höher ist die Transmission bei Wellenlängen unterhalb von 500 nm. Ein deutlicher, positiver Einfluss erhöhter Substrattemperaturen auf die Absorptionskante, wie bei CSS-CdS in Abbildung 4.1 ersichtlich, und damit auf die Reduzierung möglicher vorhandener Defekte in der Bandlücke, ist hier nicht zu erkennen. Der Unterschied zwischen den einzelnen Substrattemperaturen fällt wesentlich geringer aus, was mit der niedrigeren Prozesstemperatur im Vergleich zu CSS-CdS oder der unterschiedlichen Abscheidemethoden selbst erklärbar wäre. Mit Ausnahme der 200 °C-Probe kann dennoch ein positiver Einfluss auf die Bandlücke erkannt werden. Diese scheint mit steigender Substrattemperatur hin zu größeren Bandlücken, also kleineren Wellenlängen, verschoben zu werden. Ein Einfluss der Schichtdicke kann jedoch nicht gänzlich ausgeschlossen werden, so dass die Verschiebung zu kleineren Wellenlängen unter Umständen auch durch die Schichtdickenreduzierung selbst erfolgen kann.

In Abbildung 4.5 sind Proben mit einer Schichtdicke um etwa 1  $\mu\text{m}$  gezeigt, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen hergestellt wurden. Auch bei den dicken Schichten scheint sich die Absorptionskante hin zu kleineren Wellenlängen (größeren Bandlücken) mit zunehmender Substrattemperatur zu verschieben. Im Gegensatz zu 4.4b ist in diesem Ausschnitt 4.5b diesmal ein steilerer Abfall im Bereich 520 nm bis 580 nm mit steigender Temperatur zu erkennen. Beide Effekte deuten auf einen Defektabbau in der Bandlücke hin.



(a)



(b)

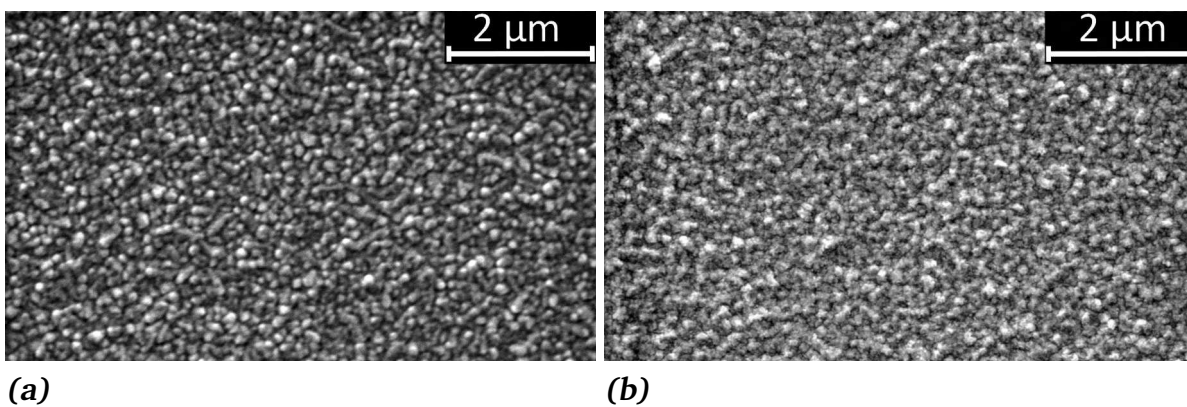
**Abbildung 4.5.:** Transmissionsspektren dicker gesputterter CdS-Schichten bei unterschiedlichen Substrattemperaturen, ähnlichen Schichtdicken und Standardparametern.

a) Gesamte Spektren. b) Spektrenausschnitt zwischen 450 nm und 600 nm.

## 4.2 Morphologische Schichteigenschaften

### 4.2.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die Oberflächentopographien der bei 200 °C Substrattemperatur und der Standardeinstellungen abgeschiedenen CdS-Schichten mit Schichtdicken von 70 nm und 140 nm sind exemplarisch in Abbildung 4.6 gezeigt. Die Aufnahmen wurden unter einem Winkel von 0° erstellt. Selbst bei der verhältnismäßig dünnen Schicht von 70 nm sind keine Löcher oder Risse in der Schicht zu erkennen, die zu unerwünschten Kontakten (sogenannte „schwache Dioden“) zwischen der TCO-Schicht und der CdTe-Schicht führen könnten. Die Korngröße kann aus den Abbildungen zu etwa 100 nm abgeschätzt werden.

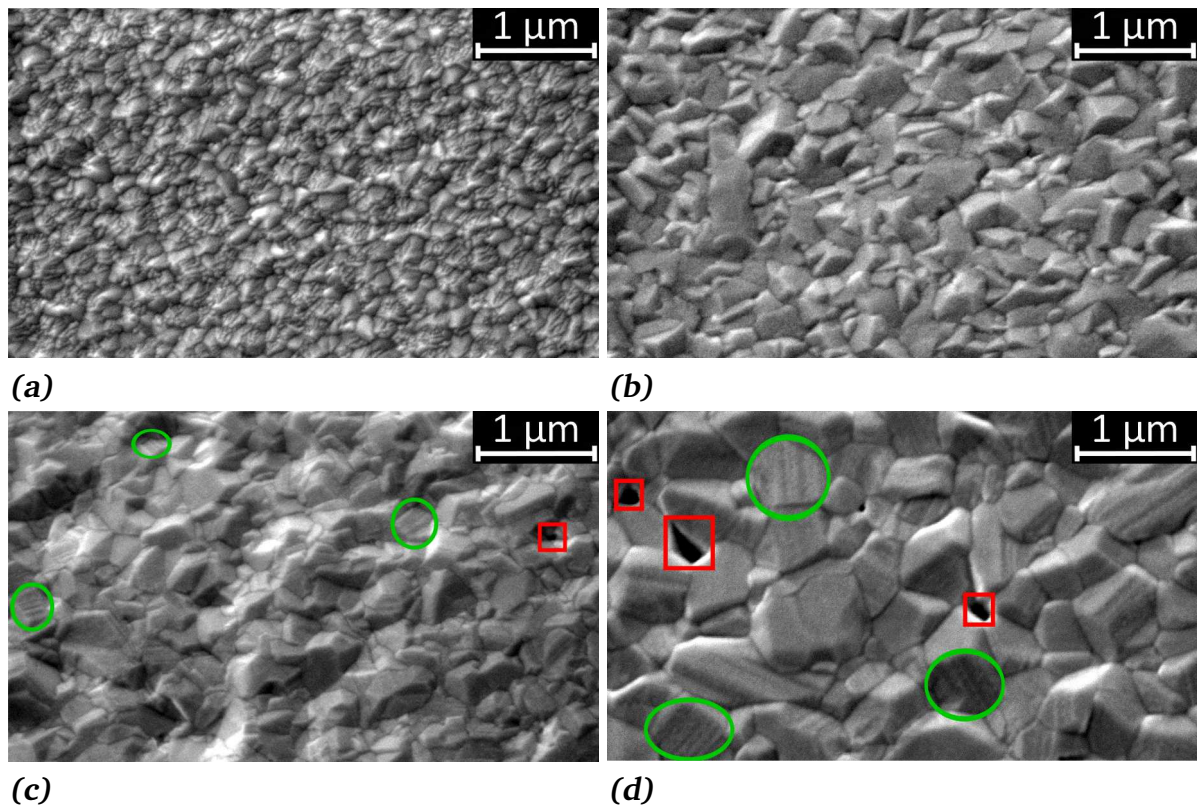


(a)

(b)

**Abbildung 4.6.:** Topografien einer a) 70 nm und einer b) 140 nm dicken CdS-Schicht. Beide Aufnahmen sind unter 0° aufgenommen und mit den Standardeinstellungen und einer Substrattemperatur von 200 °C abgeschieden. Es sind keine Löcher auf den Proben zu finden.

Da Aufladeeffekte eine hohe Auflösung der dünnen Schichten bei Querschnitten erschweren, wurden Schichten mit Dicken um  $1\text{ }\mu\text{m}$  unter dem Mikroskop betrachtet. Eine vergleichbar dicke ( $\sim 800\text{ nm}$ ) CSS-CdS-Schicht wurde ebenfalls untersucht. Abbildung 4.7 zeigt zunächst die Oberflächen von Proben, die bei  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter gleichen Standardbedingungen hergestellt wurden. Diese Aufnahmen wurden unter einem Verkippungswinkel von  $30^{\circ}$  aufgenommen, da dadurch der Kontrast erhöht wird. Die CSS-CdS-Schicht wurde bei  $520\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgeschieden. Es ist deutlich das Kornwachstum mit steigender Substrattemperatur zu erkennen. Während bei einer Substrattemperatur von  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  Korngrößen von ca.  $100\text{ nm}$  abgeschätzt werden können, nehmen diese bis auf  $500\text{ nm}$  für gesputterte CdS-Schichten bei  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu. Die CSS-Probe weist eine durchschnittliche Korngröße von etwa  $1000\text{ nm}$  auf.



**Abbildung 4.7.:** REM-Oberflächenaufnahmen von CdS-Schichten mit unterschiedlichen Substrattemperaturen und Standardparameter im Vergleich zu einer CSS-Probe. Alle Aufnahmen wurden unter einer Verkippung von  $30^{\circ}$  gemacht. Kreise markieren Facetten auf den Kornoberflächen. Rechtecke weisen auf Poren oder Löcher hin.

(a)  $T_{\text{Sub}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{\text{CdS}} = 1000\text{ nm}$ , (b)  $T_{\text{Sub}} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{\text{CdS}} = 1250\text{ nm}$ ,  
(c)  $T_{\text{Sub}} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{\text{CdS}} = 1050\text{ nm}$ , (d) CSS bei  $T_{\text{Sub}} = 520\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{\text{CdS}} = 800\text{ nm}$ .

Neben den zu erwarteten Wachstum der Körner mit steigender Substrattemperatur ist bei genauerer Betrachtung der Oberfläche auch eine Zunahme der Facettierung auszumachen. Die eher undefinierte Topographie bei  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  weicht bei höheren Temperaturen planaren

---

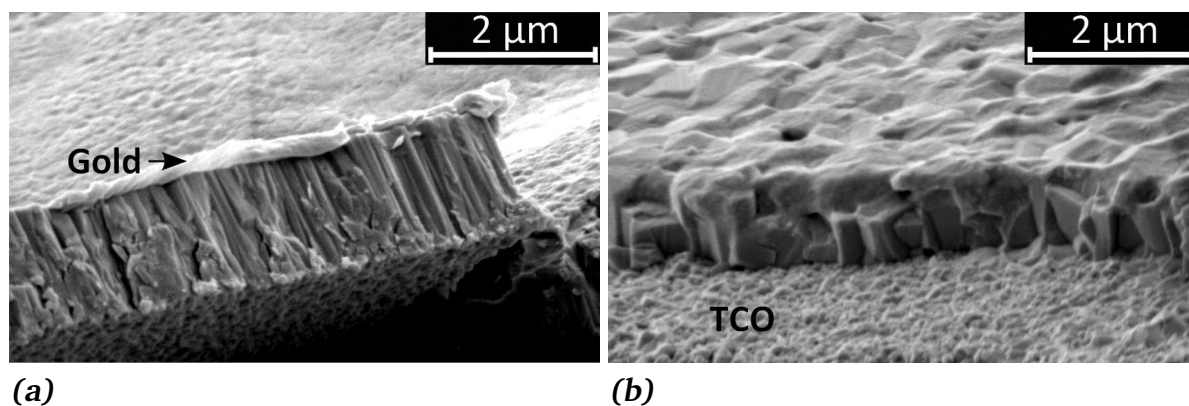
Kristallflächen. Am besten zu erkennen ist dies bei der 300 °C Probe und vor allem anhand der CSS-Probe; hier sind deutlich Facetten (Kreise) auf den einzelnen Körnern sichtbar. Diese Facetten scheinen sich erst bei höheren Substrattemperaturen auszubilden, wie auch bei Schaffner et al. und Seth et al. bei Substrattemperaturen >500 °C beobachtet wurde [145, 146].

Darüber hinaus scheint bei beiden Abscheidemethoden die Kristallform dreiseitig-pyramidal zu sein. Dies könnte ein Hinweis auf ein Wachstum entlang drei- oder sechszähliger Richtungen sein. Die [0002]-Richtungen der hexagonalen Wurtzitstruktur oder die [111]-Richtungen der kubischen Zinkblendestruktur wären solche Beispiele, die auch zu den beiden möglichen Modifikationen des CdS passen würden. Bei den gesputterten CdS-Schichten wird lediglich bei der Probe bei 300 °C Substrattemperatur ein kleines Loch vermutet (siehe Rechteck in Abbildung 4.7c). Hingegen sind für die CSS-CdS-Proben deutlich an den Tripelpunkten zwischen einzelnen Körnern große Poren oder Löcher (Rechtecke in Abbildung 4.7d) zu erkennen. Ob diese Löcher bis zur TCO-Schicht reichen, konnte mithilfe dieser Aufnahmen nicht abschließend geklärt werden. Die Häufigkeit dieser Löcher oder Poren ist bei den CSS-Schichten weitaus höher als bei kathodenzerstäubten CdS-Schichten. Auch bei anderen Autoren kam es bei unpassender Parameterwahl bzw. Bedingungen während des CSS-Prozesses zur Bildung von Löchern in den Schichten – beispielsweise im Falle von CdS auf FTO [145] oder auch CdTe auf Molybdänfolie [146].

Neben den Topographieaufnahmen (Abbildung 4.7) wurden auch Querschnitte der Proben untersucht. Mithilfe dieser Querschnitte können Aussagen zur Wachstumsmorphologie bzw. Mikrostruktur des Materials gemacht werden. In Abbildung 4.8 ist exemplarisch für die gesputterten CdS-Schichten die Probe bei 100 °C Substrattemperatur, sowie die CSS-Schicht (Substrattemperatur: 520 °C) gezeigt. Generell sind nur solche Abschnitte auf der Probe verwendbar, an denen beim Brechen die CdS-Schichten entlang von Korngrenzen gebrochen sind. War dies nicht der Fall, waren einzelne Körner nicht zu unterscheiden und Einschätzungen bezüglich der Morphologie waren nicht möglich. Eine günstige Voraussetzung für gute Aufnahmen ist ein Lösen der CdS-Schicht vom TCO, wie es bei kathodenzerstäubten CdS-Schichten häufig auftrat. Bei CSS-Schichten hingegen trat eine Ablösung an der Glas-TCO-Grenzfläche auf, was ein Hinweis auf die unterschiedliche Haftung zwischen CSS- und gesputterten CdS-Schichten sein könnte.

Bei den Proben wurde zusätzlich noch eine Goldschicht aufgebracht, um eine Aufladung zu vermeiden. Diese ist in Abbildung 4.8a gut auf der Oberfläche zu erkennen. Außerdem wurden diese Aufnahmen unter einem Winkel von 72° erstellt. Ganz unten in den Abbildungen ist jeweils der Frontkontakt (TCO) zu sehen. Das TCO zeigt eine eher feinkörnige, globulare Struktur ohne Löcher oder makroskopische Fehlstellen. Vergleicht man kathodenzerstäubte Schichten mit CSS-CdS-Schichten, zeigt sich ein Unterschied im Wachstumsverhalten der Schichten. Sputtern führt demnach zu kolumnaren, länglichen Kristalliten, wie





**Abbildung 4.8.:** Vergleich der Querschnitte einer a) kathodenzerstäubten CdS-Schicht (100 °C Substrattemperatur) und b) einer CSS-Probe im REM. Die Aufnahmen wurden unter 72° Verkipfung des Substrats erstellt. Die Schichtfolge ist bei beiden Proben Glassubstrat-TCO-CdS, jedoch ist das Glassubstrat nicht auf den Aufnahmen abgebildet.

es nach dem Modell von Thornton [147] auch zu erwarten war (auch wenn dieses für Metalle erstellt wurde) und auch von anderen Autoren berichtet wird [148, 149]. Die CSS-Methode hingegen führt eher zu einer runden Körnerform, wie sie auch in Querschnitten an CdS/CdTe-Schichten von J. Schaffner gefunden werden konnten [121]. Daraus lässt sich folgern, dass beim Sputtern das Wachstum der Körner in einer kristallographisch und energetisch günstigen Vorzugsrichtung stattfinden muss. Beim CSS Prozess hingegen scheint keine ausgeprägte Vorzugsrichtung vorhanden zu sein; hier scheint die Wachstumsgeschwindigkeit in alle kristallographischen Richtungen nahezu gleich zu sein. Hierauf wird auch noch einmal gesondert im Kapitel 4.3.2 eingegangen.

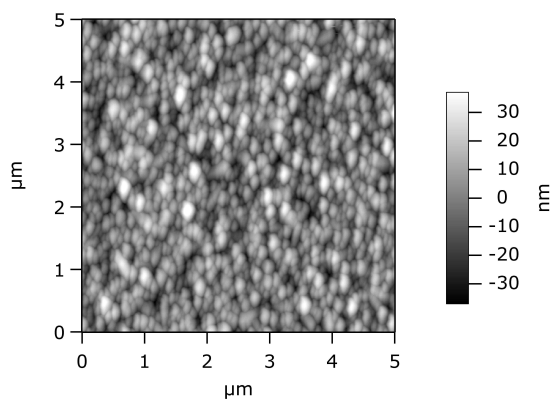
Die kolumnaren Körner erstrecken sich über die gesamte Schichtdicke und haben einen Durchmesser von ca. 100 nm bis 200 nm. An der CdS-TCO-Grenzfläche könnten auch noch kleinere Körner auftreten, die jedoch im weiteren Verlauf von den kristallographisch begünstigten Körnern verdrängt werden. Es sind aber auch Körner zu erkennen, die vom idealen Wachstumsverlauf abweichen, was auf die Rauigkeit des Substrats zurückgeführt werden kann; nicht alle Körner des Substrats verlaufen perfekt parallel zur Probenoberfläche. Die hier nicht gezeigten Proben der Temperaturen 200 °C und 300 °C bestätigen diesen Eindruck (siehe hierfür Anhang A.1). Das Kornwachstum mit steigender Substrattemperatur, wie es bei den Topographieaufnahmen (Abbildung 4.7) diskutiert wurde, kann hier bei den Querschnitten nicht erkannt werden. Im Gegensatz dazu kann auch aus der Querschnittsaufnahme der CSS-Schicht (4.8b), wie bei der Topographieaufnahme (4.7d) die Korngröße zu 1 µm abgeschätzt werden. Im Gegensatz zum Sputtern sind bei der CSS-Abscheidung keine kleinen Körner an der Grenzfläche zum TCO sichtbar.

Diese unterschiedliche Morphologie der Schichten könnte auch der Grund für die unter-

schiedliche Haftung sein, wie sie bereits vorher angesprochen wurde. Es ist vorstellbar, dass die Textur, der Depositionsprozess selbst, sowie die unterschiedliche Nukleation (bei unterschiedlichen Prozesstemperaturen) einen Einfluss auf die Haftung zum Substrat haben.

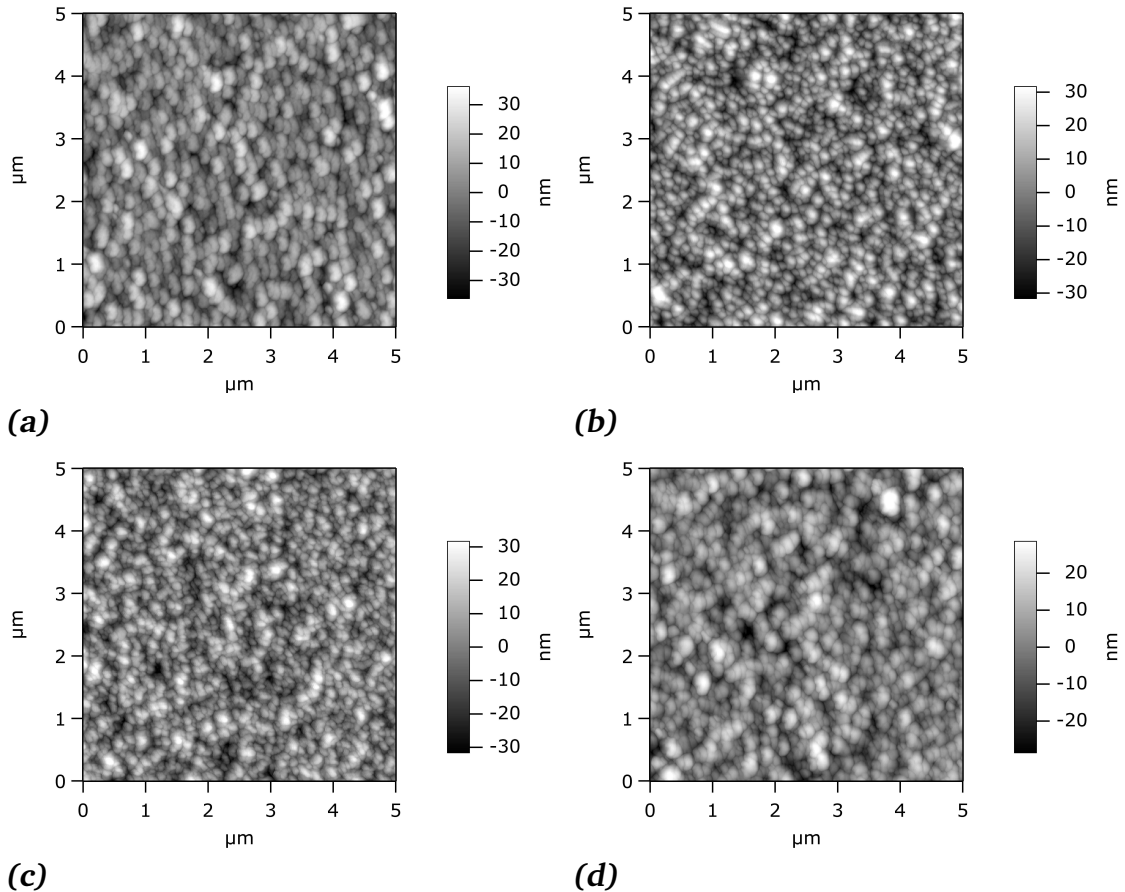
## 4.2.2 Rasterkraftmikroskopie

Bevor Aufnahmen von CdS-Schichten gezeigt und diskutiert werden, soll mit der Charakterisierung des verwendeten TCO-Substrats begonnen werden. In Arbeiten von Judith Schaffner [121, 145] konnte gezeigt werden, dass die Rauigkeit der CdS-Schichten massgeblich durch das Substrat vorgegeben wird. In Abbildung 4.9 ist eine Aufnahme der Topographie des Substrates dargestellt. Wie schon bei den REM-Aufnahmen (4.8b und A.1) erscheinen die Körner annähernd rund mit einer Korngrößenverteilung von 100 nm bis 200 nm. Auf der hier abgebildeten Fläche von  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$  beträgt der mittlere quadratische Rauigkeitswert (engl.: **Root Mean Square**, RMS) 12 nm. Ausgehend von diesen verhältnismäßig rauen Substraten werden RMS-Werte der kathodenzerstäubten Schichten in der selben Größenordnung erwartet.



**Abbildung 4.9:** AFM Aufnahme der Oberfläche des verwendeten FTO-Substrates auf einer  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$  Fläche. Der ermittelte mittlere quadratische Rauigkeitswert (RMS-Wert) beträgt 12 nm.

Die AFM-Messungen an den CdS-Schichten erfolgte an Proben mit Schichtdicken um 100 nm, wie sie für die Anwendung in Solarzellen in Frage kommen. Ein Vergleich der Topographien verschiedener Substrattemperaturen für gesputterte CdS-Schichten zeigte kaum Unterschiede (siehe Abbildung 4.10a, 4.10b, 4.10c). Im Gegensatz zu den REM-Messungen ist kein Kornwachstum mit steigender Temperatur zu beobachten, da die gesamte Schichtdicke zu gering ist und im Bereich der Korngröße liegt. Bei den REM-Aufnahmen (Abbildung 4.7) ist dieses Wachstum aufgrund der wesentlich dickeren Schichten (ca.  $1\mu\text{m}$ ) zu erkennen. Neben den gesputterten CdS-Schichten ist auch noch die Topographie einer CSS-Schicht (4.10d) abgebildet. Die Korngröße liegt, anders als in den REM-Aufnahmen, bei allen Proben in der Größenordnung von wenigen hundert Nanometern. Große Unterschiede sind bei 100 nm Schichtdicke zwischen beiden Abscheidungsverfahren nicht zu erkennen. Die etwas unterschiedlichen Formen der Körner, sowie deren Größe, könnten auf stumpfe Spit-

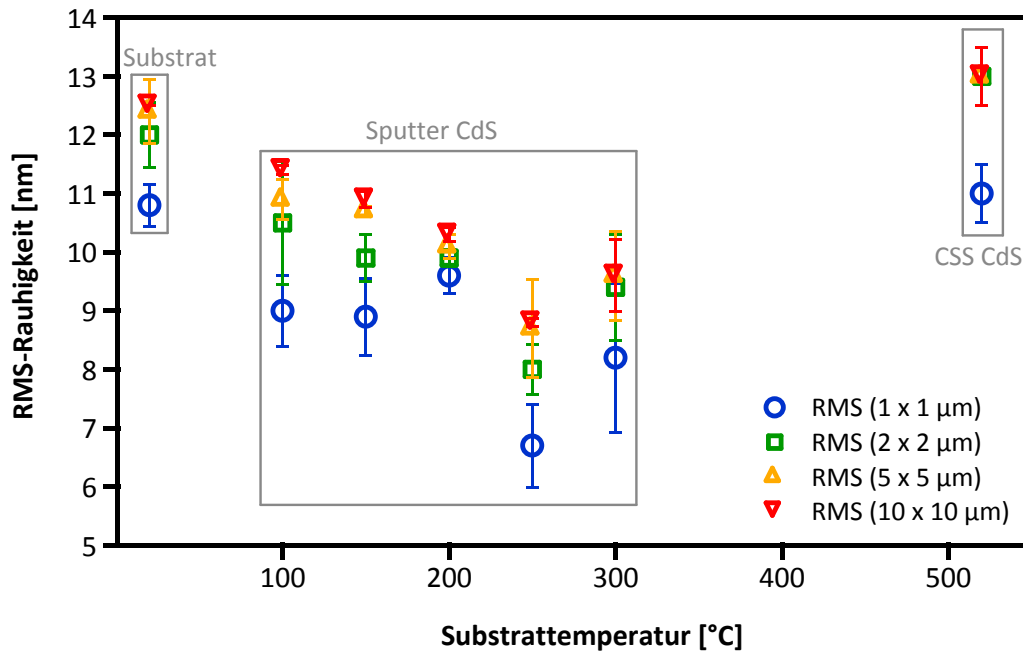


**Abbildung 4.10.:** AFM Aufnahmen gesputterter CdS-Schichten bei verschiedenen Substrattemperaturen, [4.10a](#) 100°C, [4.10b](#) 200°C, [4.10c](#) 300°C, die jeweils mit den Standardparametern hergestellt wurden. [4.10d](#) zeigt im Vergleich dazu eine CSS CdS-Schicht, die bei 520°C abgeschieden wurde. Die Schichtdicken sind mit ca. 100 nm bei allen Proben ähnlich.

zen zurückgeführt werden. Bei Verwendung von stumpfen Messspitzen wird die Oberfläche weniger genau abgebildet, so dass dies irrtümlicherweise als größere Korngröße interpretiert werden könnte.

Um die oben bereits erwähnten RMS-Werte zu bestimmen, wurden mindestens an zwei Positionen auf einer Probe  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ ,  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ ,  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  und  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  große Flächen ausgewertet. Die daraus bestimmten RMS-Rauhigkeitswerte sind in [Abbildung 4.11](#) in Abhängigkeit der Abscheidetemperatur gegeneinander aufgetragen. Zum Vergleich ist neben den kathodenzerstäubten Schichten auch noch die Rauigkeit des Substrats selbst angegeben. Die Fehlerbalken in dieser Abbildung zeigen die berechneten Standardabweichungen aus den Rauigkeitswerten der verschiedenen Probenpositionen und charakterisierten Flächen.

Die unterschiedlich großen abgerasterten Flächen zeigen unterschiedliche Rauigkeitswerte. Dies ist aber nicht weiter verwunderlich, da mit steigender Fläche auch die Wahrscheinlichkeit steigt, größere Unebenheiten zu detektieren. Ausser den bisher diskutier-



**Abbildung 4.11.:** RMS Werte gesputterter CdS-Schichten bei verschiedenen Abscheidetemperaturen (und Standardparametern) im Vergleich zu einer CSS-CdS-Schicht, die bei 520 °C abgeschieden wurde, sowie dem verwendeten TCO-Substrat. Die Schichtdicke liegt zwischen 65 nm und 100 nm.

ten Substrattemperaturen von 100 °C, 200 °C und 300 °C, sind jetzt zusätzlich noch AFM-Messungen an Proben bei 150 °C und 250 °C aufgeführt. Die ermittelten Rauigkeitswerte für die gesputterten CdS-Schichten liegen zwischen 7 nm und 12 nm. Für die CSS-Schicht wird dieser zu 13 nm bestimmt. Im Falle der Kathodenzerstäubung liegen alle RMS-Werte unterhalb des Ausgangswertes des Substrats, was gleichbedeutend mit einer Glättung des Substrats ist. Die gesputterten CdS-Schichten scheinen die Unebenheiten bzw. Rauigkeiten des Substrats eher auszugleichen und nicht wie bei den CSS-CdS-Schichten abzubilden oder sogar noch zu verstärken. Es ist vorstellbar, dass bei geeigneten, noch glatteren Substraten auch die CdS-Schichten eine noch geringere Rauigkeit aufweisen würden. Für die Anwendung in Solarzellen sind die gemessenen Werte von 7 nm und 12 nm bei Schichtdicken um die 100 nm generell vertretbar, wenn keine Löcher (sog. „pin-holes“) vorhanden sind. Dafür konnten aber anhand der REM- und AFM-Messungen keine Hinweise gefunden werden. Weiterhin ist ein nur schwach ausgeprägter Trend hin zu weniger rauen Schichten mit steigender Substrattemperatur in [Abbildung 4.11](#) zu erkennen. Diese könnte auf eine höhere Oberflächenmobilität oder kürzere Verweilzeit der ankommenden Adsorbatatome zurückgeführt werden. Durch die höhere Temperatur können Atome schneller auf der Oberfläche diffundieren und somit weniger rauhe Oberflächen ausbilden oder die kürzere Verweildauer führt zur schnelleren Desorption der Atome an exponierten Stellen auf der Oberfläche.



---

Denkbar ist auch ein Zusammenspiel aus beiden Vorgängen. Ein Einfluss der Schichtdicke auf die Rauigkeit konnte im Rahmen dieser Messungen nicht festgestellt werden (siehe Abbildung A.2).

---

### 4.3 Chemische, elektronische und strukturelle Schichteigenschaften

---

---

#### 4.3.1 Photoelektronenspektroskopie

---

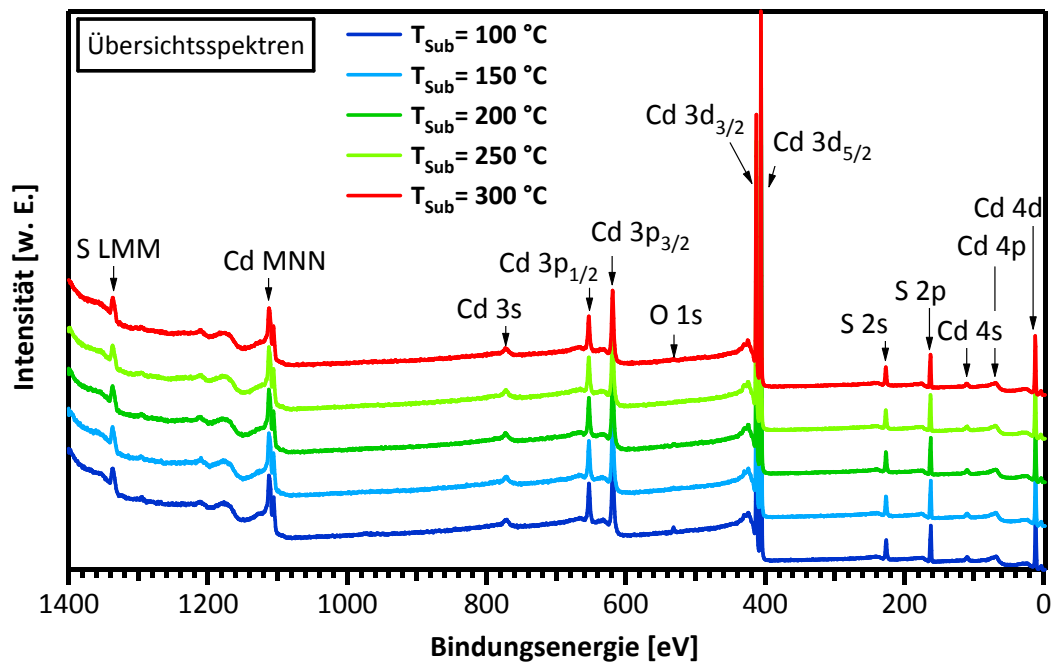
Die Oberflächen der durch Kathodenzerstäubung hergestellten CdS-Schichten wurden mittels PES untersucht, um Aufschlüsse über chemische Zusammensetzung und Reinheit nach einer Abscheidung zu erhalten. Außerdem wurde die Lage des Fermi-niveaus relativ zur Valenzbandoberkante bestimmt ( $E_F - E_{VBM}$ ). Anhand dieser Lage können unter der Annahme, dass keine Bandverbiegung an der Oberfläche vorhanden ist Rückschlüsse auf die Dotierung des Materials gezogen werden.

Abbildung 4.12a stellt die mit Al- $K_{\alpha}$  angeregten PE-Übersichtsspektren der CdS-Schichten gegenüber der Substrattemperatur dar. Ausser den zu erwartenden Emissions- und Augerlinien von Schwefel und Cadmium ist nur bei der 100 °C-Probe ein geringes Sauerstoffsignal zu sehen. Ein genauerer Blick auf die Sauerstoff 1s-Emission (siehe Abb. 4.12b) zeigt, dass gerade bei niedrigen Substrattemperaturen (100 °C und zusätzlich RT, die jedoch statt bei 16 W mit 4 W Leistung hergestellt wurde) Sauerstoff vorhanden ist. Die Emissionslinie besteht aus zwei Komponenten, einer bei einer Bindungsenergie von etwa 530 eV, welche zweiwertigen Übergangsmetalloxiden und hier entsprechend CdO zugeordnet werden kann [150–152]. Die andere Komponente bei etwa 531,5 eV kann i. A. mit Adsorbaten in Form von O<sub>2</sub>, OH<sup>-</sup> (hier Cd(OH)<sub>2</sub>) oder anderen Oxiden erklärt werden [150, 151]. Letztere Komponente nimmt von der RT- zur 100 °C-Probe stark ab, so dass die vorhandenen Verunreinigungen vermutlich von der Oberfläche re-evaporieren. Beide Komponenten können bereits ab 150 °C Substrattemperatur nicht mehr nachgewiesen werden. Es ist maximal noch eine leichte Erhöhung vom Untergrund bei  $E_{Bind} \sim 530$  eV zu erkennen, die auf CdO deuten würde.

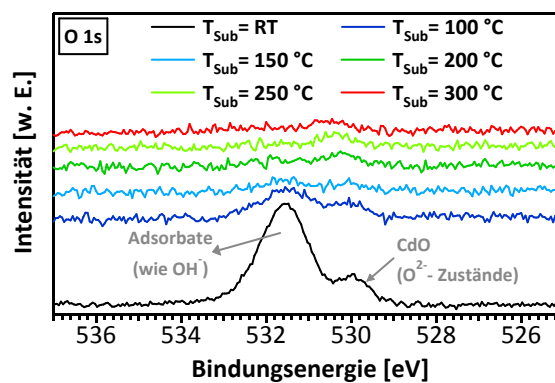
Die Ursache für dieses Sauerstoffsignal ist nur schwer auszumachen.

Zwar wurden diese Schichten mit einem neuen Target hergestellt, aber bei einer nicht ausreichenden Konditionierung (Einfahren) des Targets könnte in diesem Fall der Sauerstoff direkt aus dem Target stammen. Dagegen spricht aber, dass Schichten bei 100 °C Substrattemperatur im späteren Verlauf immer noch eine Sauerstoffverunreinigung zeigten und dazwischen Schichten mit höheren Temperaturen abgeschieden wurden, die keinen Sauerstoff enthielten.

Ein andere Möglichkeit wäre das Substrat. Zu Beginn der Versuche mit der Kathodenzerstäubung wurde auf einen Ausheizschritt verzichtet, so dass Sauerstoff von der Substrat-



(a)



(b)

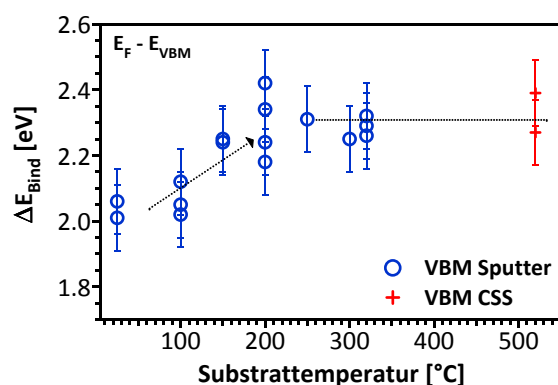
**Abbildung 4.12.:** 4.12a PE-Übersichtsspektren von gesputterten CdS-Schichten (Standardparameter) in Abhängigkeit der Substrattemperatur. 4.12b zeigt die (nicht normierten) O 1s-Detailspektren. Hier ist zusätzlich noch eine RT-Schicht aufgeführt, die allerdings nur bei 4W Leistung abgeschieden wurde.

oberfläche her stammen könnte. Dagegen spricht aber, dass auf den verunreinigten Proben kein Kohlenstoff gefunden wurde, der zweifelsfrei auch auf der Oberfläche vorhanden ist, wenn das Substrat in das Vakuum eingeschleust wird.

Auf der anderen Seite wurde an einer Probe festgestellt, dass der Sauerstoff nur an der Probenoberfläche gebunden ist, da nach einem Sputterschritt mit Argonionen (3 min, 3 kV) kein Sauerstoffsignal mehr detektiert wurde.

Bei höheren Substrattemperaturen dampft der Sauerstoff vermutlich von der Oberfläche ab, so dass hier kein Signal detektiert werden kann. Eine abschließende Begründung für das Vorhandensein von Sauerstoff bei niedrigeren Abscheidetemperaturen kann nicht gegeben werden.

Die Cd 3d- und S 2p-Detailspektren sind lediglich im Anhang aufgeführt (A.3), da sie keine Auffälligkeiten aufweisen. Die Lage der Cd 3d<sub>5/2</sub>- und S 2p-Niveaus liegt bei 405,65 eV ± 0,1 eV und 162,0 eV ± 0,1 eV und passt somit recht gut zu den in der Literatur für CdS bzw. CdTe üblicherweise ermittelten Werten von ~405,5 eV und ~162,0 eV [121, 153–159].



**Abbildung 4.13:** Lage des Valenzbandmaximums gesputterter CdS-Schichten in Abhängigkeit der Substrattemperatur.

Neben den Informationen über die Reinheit eines Materials können mithilfe der PES bei Halbleitern auch Rückschlüsse auf die Dotierung gemacht werden. Bei gegebener Bandlücke und gemessener Lage des Valenzbandes zur Fermienergie (Abstand  $E_F - E_{VBM}$ ) kann unter der Voraussetzung, dass es keine Oberflächenbandverbiegung gibt, die Höhe der Dotierung im Material bestimmt werden. Abbildung 4.13 zeigt die aus diversen Abscheidungen bestimmten Abstände zwischen Valenzbandmaximum ( $E_{VBM}$ ) und Fermienergie ( $E_F$ ). In Anhang A.3c sind exemplarisch nur die zu Abbildung 4.12a gehörigen Valenzbandkanten dargestellt.

Obwohl die Daten mitunter etwas streuen, lässt sich ein Trend hin zu höher dotierten Schichten mit zunehmender Substrattemperatur erkennen. Der Abstand  $E_F - E_{VBM}$  steigt hierbei von 2,0 eV bei RT-Schichten auf ca. 2,3 eV bei 320 °C-Schichten, was gleichbedeutend mit einer Zunahme der n-Dotierung wäre und sich schließlich positiv auf den Wirkungsgrad  $\eta$  der Solarzellen auswirken könnte. Eine entsprechende Verschiebung um ~300 meV

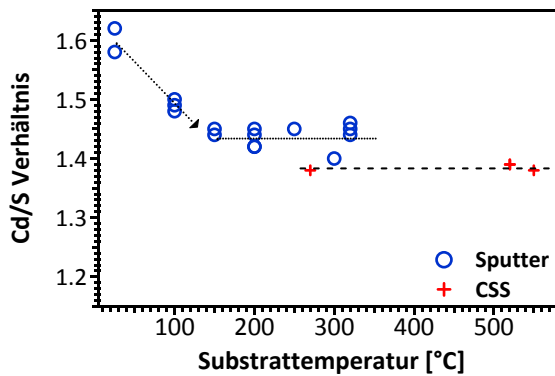
zu größeren Bindungsenergien wurde auch an den Cd 3d- und S 2p-Detailspektren beobachtet (Anhang A.3). Weiterhin scheint sich ab 250 °C ein Plateau auszubilden. CSS-Vergleichsschichten liegen ebenfalls bei 2,3 eV und fügen sich damit in den Trend ein. Ein Abstand  $E_F - E_{VBM}$  von  $\sim 2,3$  eV für CSS-CdS wurden auch in Arbeiten von Schaffner et al. und J. Fritsche berichtet [121, 145, 153]. Allerdings sollte auch nicht unbeachtet bleiben, dass derselbe Autor, J. Fritsche, auch kleinere Werte für  $E_F - E_{VBM}$  um die 2 eV bei PVD-CdS-Schichten gefunden hat [17]. Klein et al. [160, 161] schlagen sogar vor, dass das Fermi-Niveau für CdS auf verschiedenen TCOs (SnO<sub>2</sub>, ZnO, ITO und In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) immer Werte zwischen 1,8 eV und 2,2 eV annimmt, wie es aus verschiedenen Grenzflächenexperimenten von CdS auf TCOs, TCOs auf CdS und Sputtertiefenprofilen bestimmt wurde [158, 162–167]. Das Fermi-Level-Pinning ist demnach für den Wert  $E_F$  in CdS verantwortlich, unabhängig von der jeweiligen Grenzfläche. Es scheint also nicht trivial zu sein, stets die selbe Dotierung bei der gleichen Materialkombination zu erhalten – weshalb dies auch noch Gegenstand aktueller Forschung ist und es noch kein generelles Verständnis dieser Grenzflächen gibt.

Die Vergrößerung von  $E_F - E_{VBM}$  könnte tatsächlich kleiner ausfallen, wenn die Transmissionsspektren aus Abbildung 4.4 berücksichtigt werden. Aus den Spektren ist eine Verschiebung zu kleineren Wellenlängen mit steigender Temperatur zu erkennen, was die Zunahme  $E_F - E_{VBM}$  demnach relativiert.

Neben einer tendenziellen Zunahme  $E_F - E_{VBM}$  mit steigender Substrattemperatur konnte auch festgestellt werden, dass die VBM-Detailspektren deutlichere Maxima und Minima aufwiesen. Dies kann wahrscheinlich auf zunehmend homogene und kristalline CdS-Schichten mit steigender Temperatur zurückgeführt werden und damit auch definierter Zustandsdichten. Untermauert wird diese Aussage mit der Abnahme der vollen Halbwertsbreite (engl.: Full Width of Half Maximum, FWHM) der Detailspektren aus Anhang A.3 mit steigender Substrattemperatur. Am stärksten ausgeprägt ist die Abnahme bei den VBM-Spektren, weshalb diese exemplarisch ebenfalls mit abgebildet sind (siehe Abb. A.3d).

Nach Formel 3.7 aus Kapitel 3.2.1 kann auch die Zusammensetzung an der Oberfläche der Proben aus PES-Messungen bestimmt werden. Für die Berechnung des Cd/S-Verhältnis wurde die Cd 3d<sub>5/2</sub>- und S 2p-Emissionslinie ausgewertet (Spektren siehe Anhang A.3a und A.3b) und in Abbildung 4.14 gegenüber der Substrattemperatur aufgetragen. Zum Vergleich wurden noch Messungen an CSS-CdS bei ca. 250 °C (keine zusätzliche Substrateheizung), ca. 550 °C (10 % konstante Heizleistung) und 520 °C Substrattemperatur hinzugefügt.

Auffällig ist, dass die Stöchiometrie für keine der Schichten den erwarteten Wert 1 ergibt. Bisher wiesen alle in der Gruppe präparierten CSS-CdS-Schichten ein Cd/S-Verhältnis von etwas unter 1,4 auf, was darauf schliessen lässt, dass die verwendeten atomaren Emp-



**Abbildung 4.14:** *Cd/S-Verhältnis in Abhängigkeit der Substrattemperatur. Zur Bestimmung wurden die relativen Intensitäten der Cd 3d<sub>5/2</sub>- und S 2p-Emissionslinien aus Anhang A.3a und A.3b mithilfe der atomaren Empfindlichkeitsfaktoren nach Moulders et al. [129] berechnet. Dafür wurde der spezifische Untergrund abgezogen und die Fläche unter den Emissionslinien integriert.*

findlichkeitsfaktoren (engl.: Atomic Sensitivity Factor, ASF) nach Moulders et al. [129] ungeeignet sind. Allerdings konnte mithilfe der Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) nachgewiesen werden, dass ein Cd/S-Verhältnis von 1,4 aus PES-Messungen einem Verhältnis von etwa 1 aus SIMS-Messungen entspricht. Weiterhin zeigten PES-Messungen an einem CdS-Einkristall ebenfalls einen Wert von 1,4. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die CSS-Vergleichsschichten stöchiometrisch vorliegen.

Trotzdem ist anhand der relativen Werte zueinander durchgehend ein Cadmium-Überschuss für gesputterte Proben zu erkennen. Der Überschuss ist für niedrige Substrattemperaturen am höchsten und pendelt sich auf ein Plateau für Temperaturen oberhalb 150 °C ein. Die CSS-Schichten zeigen dagegen keine Temperaturabhängigkeit. Ein Cadmium-Überschuss für gesputterte CdS-Schichten wurde auch bei Lee et al. [141] berichtet. Dieser könnte durch eine erhöhte Re-Evaporation des Schwefels gegenüber dem Cadmium bei niedrigeren Substrattemperaturen entstehen. Aus diesem Überschuss könnten Defekte wie beispielsweise Schwefel-Leerstellen ( $V_S$ ), Cadmium-Atome auf Zwischengitterplätzen ( $Cd_i$ ) oder auf Schwefelplätzen ( $Cd_S$ ) entstehen. Die Messungen an den O 1s-Detailspektren (4.12b) könnten in einem Zusammenhang zu diesem Cd-Überschuss stehen. Das konstante Cd/S-Verhältnis ab 150 °C passt zu dem fast vollständigen Verschwinden der CdO-Komponente in den Spektren. Sollte noch ein geringfügiger CdO-Gehalt vorhanden sein, der unterhalb der PES-Nachweisgrenze liegt, würde dies den Cadmium-Überschuss der kathodenzerstäubten Schichten erklären. Da keine Korrektur der Cd 3d<sub>5/2</sub>-Fläche für (ein möglicherweise vorhandenes) CdO vorgenommen wurde, könnte der Überschuss auch somit erklärt werden. Gerade für die niedrigeren Temperaturen (RT und 100 °C) wird das Ergebnis aufgrund der Adsorbate noch weiter verfälscht. Als Ursache für den Überschuss bei höheren Temperaturen erscheint die Erklärung eher unwahrscheinlich, da nur ein verschwindend geringes Sauerstoffsignal auftritt.

Im Kontext zu Beobachtungen aus Abschnitt 4.1 würden die oben genannten Defekte eine mögliche Ursache für die verringerte Transmission gesputterter Schichten sein. Eventuell ist sogar vorstellbar, dass die schlechtere Haftung der gesputterten Schichten auf das zusätz-

---

liche Cadmium zurückzuführen ist (siehe Kapitel 4.2.1).

Des weiteren deutet dieser Cadmium-Überschuss auf reduzierende Bedingungen während der Abscheidung hin. Dadurch könnten Cadmium-terminierte Oberflächen in [0002]-Richtung begünstigt werden. Entsprechende Beobachtungen wurden an Zinkoxid- und Zinnoxidschichten gemacht. Je nach vorherrschender Bedingung bildete sich eine Sauerstoff- (oxidierende Bedingung) oder Zink-/Zinn-terminierte (reduzierende Bedingungen) Oberfläche aus [168, 169]. Anhand der berechneten Texturkoeffizienten aus Kapitel 4.3.2 wird das Vorhandensein von (0002)-orientierten Körnern bestätigt. Allerdings zeigten REM-Aufnahmen keine zur Oberfläche parallel verlaufende Kornfacette.

Eventuell ist auch vorstellbar, dass für die Cadmium-terminierten Oberflächen eine begünstigte Aufnahme von Sauerstoff möglich ist. Die nicht abgesättigten Cadmium-Bindungen an der Oberfläche können leicht ein Sauerstoff-Atom aufnehmen. Da gerade bei niedrigeren Temperaturen ein Schwefel-Defizit bestimmt wurde, sind proportional mehr unabgesättigte Bindungen vorhanden, an denen Sauerstoff ankoppeln könnte und somit das erhöhte O 1s-Signal erklären würde, zumal die Bildungsenthalpien von Cd-O ( $-258 \text{ kJ/mol}$ ) und Cd-(OH)<sub>2</sub> ( $-561 \text{ kJ/mol}$ ) kleiner als Cd-S ( $-162 \text{ kJ/mol}$ ) sind [18, 170]. Da nicht oberflächenempfindlich genug angeregt werden konnte (konstante Anregungsenergie von  $1486,6 \text{ eV}$ ), kann eine eventuell auftretende, aber geringe Veränderung der S 2p- und Cd 3d-Emissionslinie nicht aufgelöst werden. Im Falle von CdS-Einkristallen zeigte sich bei oberflächenempfindlichen Anregungsenergien eine Änderung der Oberflächenkomponenten für Cd 3d<sub>5/2</sub>- und S 2p-Emissionslinien, je nach vorherrschender Oberfläche [154].

Bleibt aber immer noch die Frage nach dem Ursprung des Sauerstoffs, die an dieser Stelle nicht abschließend geklärt werden konnte. Der Restsauerstoff aus der Umgebung sollte bei Basisdrücken um  $10^{-9} \text{ mbar}$  und Sputtern in Argon-Atmosphäre hierfür nicht ursächlich sein.

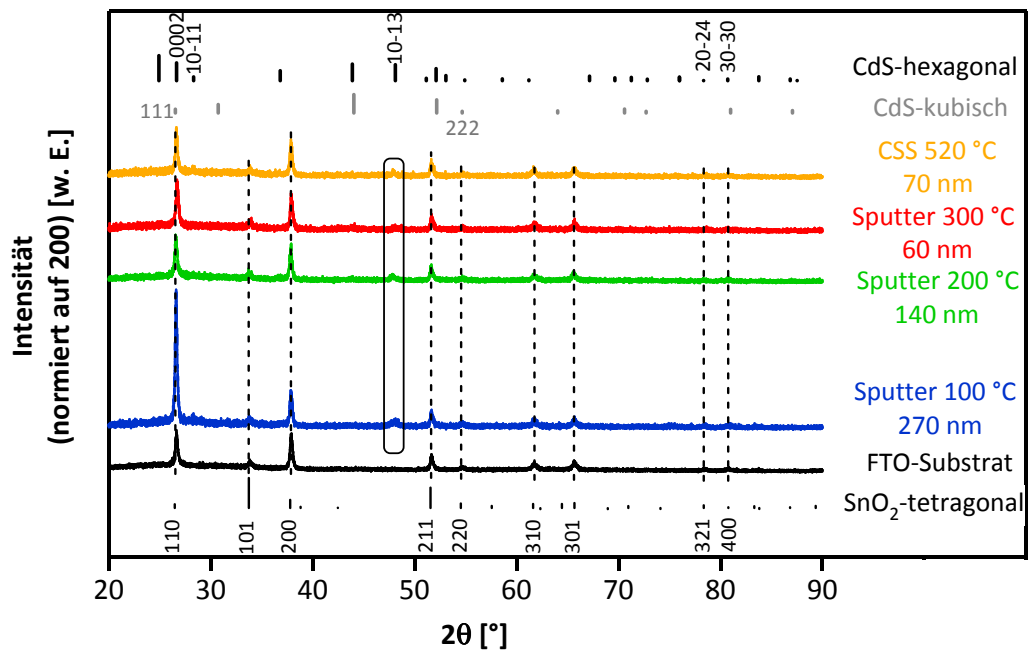
PES-Messungen an CdS-Schichten, die bei verschiedenen Prozessdrücken ( $1 \times 10^{-2} \text{ mbar}$  und  $5 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ ) abgeschieden wurden, zeigten keine Unterschiede in den Spektren und Bindungsenergien.

---

### 4.3.2 Röntgenbeugung

---

Unter Verwendung der Röntgenbeugung sollen Struktur und kristallographische Textur kathodenzerstäubter CdS-Schichten untersucht werden. Ein Vergleich verschiedener Substrattemperaturen und dünner Schichtdicken, normiert auf den (200)-Reflex des FTO-Substrats ist in Abbildung 4.15 aufgetragen. Alle Diffraktogramme wurden in der  $\theta/2\theta$ -Geometrie an einem Siemens D 5000 Zweikreisdiffraktometer unter Verwendung



**Abbildung 4.15.:** Röntgendiffraktogramme dünner kathodenzerstäubter CdS-Schichten bei unterschiedlichen Substrattemperaturen und Standardeinstellungen hergestellt. Die Diffraktogramme wurden in  $\theta/2\theta$ -Geometrie an einem Siemens D 5000 Zweikreisdiffraktometer unter Verwendung von monochromatisierter Cu  $K_\alpha$ -Strahlung aufgenommen und auf den (200)-Reflex des FTO-Substrates normiert, da dieser eine relativ hohe Intensität aufweist und nicht mit einem CdS-Schichtreflex zusammenfällt. Die Indizierung der Reflexe erfolgte anhand von Pulverbeugungsdaten [171–173]. Die CSS-CdS-Schicht wurde bei 520 °C abgeschieden.

von Cu  $K_\alpha$ -Strahlung mit einem Graphit-Monochromator aufgenommen. Die Normierung auf den (200)-Reflex wurde durchgeführt, da dieser nicht mit einem CdS-Schichtreflex zusammenfällt, so dass ein quantitativer Vergleich möglich ist. Die Indizierung erfolgte anhand von Pulverbeugungsdaten [171–173]. Sämtliche Reflexe, die auftreten oder möglicherweise vorkommen könnten, sind näher indiziert. Die Schichtdicken der hier vermessenen Proben betragen 60 nm bis 270 nm und wurden mit den Standardparametern hergestellt. Um die Reflexe besser zuordnen zu können, sind zusätzlich noch die hexagonalen und kubischen CdS-Reflexlagen, sowie das Diffraktogramm des FTO-Substrates und dessen zugehörige tetragonale Reflexlagen abgebildet. Die Höhe der Balken spiegelt die auftretende Wahrscheinlichkeit der einzelnen Reflexe im Pulver wider. Des weiteren ist ein Diffraktogramm einer 70 nm dicken CSS-CdS-Schicht, die bei 520 °C auf dem gleichen Substrat abgeschieden wurde, als Vergleich hinzugefügt.

Ein großes Problem bei der Verwendung eines FTO-Substrates ist die Überlagerung wichtiger CdS-Reflexlagen mit denen des Substrats. Es handelt sich dabei z. B. um den (110)-Reflex des FTO-Substrates mit dem (0002)-Reflex der hexagonalen Wurtzitphase und dem



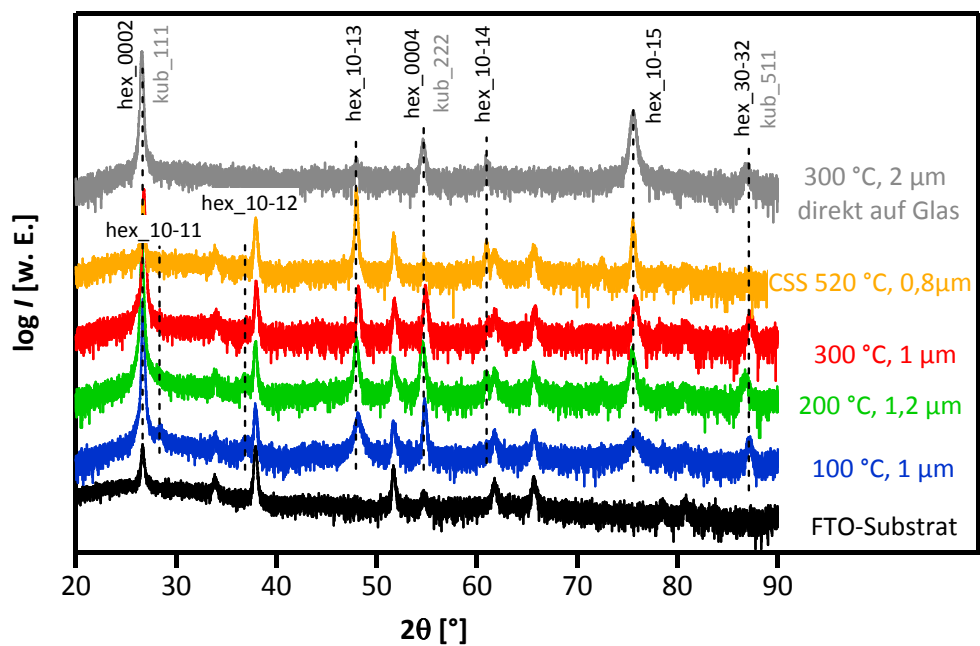
---

(111)-Reflex der kubischen Zinkblendephase des CdS. Außerdem ist das Signal-Rausch-Verhältnis nicht sonderlich gut, so dass aussagekräftige Ergebnisse nur schwer erhalten werden konnten. Dennoch können zumindest zwei Reflexe dem CdS zugeordnet werden; zum einen bei  $\sim 26,5^\circ$  der (0002)-Reflex der Wurtzitstruktur oder auch der (111)-Reflex der Zinkblendestruktur und zum anderen bei  $\sim 48^\circ$  der  $(10\bar{1}3)$ -Reflex. Letzter ist ausschließlich der hexagonalen Phase zugehörig und somit eindeutig identifizierbar. Am Reflex bei  $26,5^\circ$  der dicksten Probe ( $100^\circ\text{C}$  und  $270\text{ nm}$ ) ist gut zu erkennen, dass er nicht ausschließlich dem FTO-Substrat zugeordnet werden kann, da dessen Intensität höher ist im Vergleich zu den restlichen Proben. Unterschiede im Vergleich zur CSS-Probe können nicht festgestellt werden.

Genauere Aussagen zur Struktur der Schichten lassen sich anhand der Diffraktogramme mit Schichtdicken um  $1\text{ }\mu\text{m}$  machen (siehe Abbildung 4.16). Im Gegensatz zur vorherigen Abbildung 4.15 ist zugunsten der besseren Übersichtlichkeit auf eine Normierung verzichtet worden. Es sind außerdem nur die in Frage kommenden Reflexe der hexagonalen Wurtzitstruktur und der kubischen Zinkblendestruktur indiziert. Auch hier ist wieder ein Diffraktogramm einer CSS-Probe mit ähnlicher Schichtdicke ( $0,8\text{ }\mu\text{m}$ ; abgeschieden bei  $520^\circ\text{C}$ ) und des Substrates (in Abb. 4.16 unten) zu Vergleichszwecken mit angeführt. Zusätzlich ist diesmal noch eine etwa  $2\text{ }\mu\text{m}$  dicke, direkt auf Glas gesputterte CdS-Probe, die unter Standardbedingungen wie die anderen Schichten hergestellt wurde, abgebildet (in Abb. 4.16 oben). Anhand dieser Probe ist es möglich eindeutig die Ebenen der CdS-Schichten, ohne störende Überlagerung des Substrates, zu identifizieren. Die Proben wurden am selben Gerät (Siemens D5000) wie vorher vermessen.

Trotz der relativ hohen Schichtdicke sind bei allen Proben noch Reflexlagen des Substrates zu erkennen. Als Orientierung dient die Probe, die direkt auf Glas abgeschieden wurde. In Relation dazu können sowohl den gesputterten CdS-Schichten als auch der CSS-Schicht eindeutige Reflexe der hexagonalen Ebenen  $(10\bar{1}3)$ ,  $(10\bar{1}4)$ ,  $(10\bar{1}5)$  und  $(30\bar{3}2)$  zugeordnet werden. Die Reflexe bei  $\sim 26,5^\circ$  bzw.  $\sim 54^\circ$  können dagegen der hexagonalen Ebene (0002) oder (0004) oder den kubischen Ebenen (111) bzw. (222) zugehörig sein. Die hohe Intensität des Reflexes bei  $26,6^\circ$  weist möglicherweise auf eine Vorzugsorientierung hin. Die Richtung entspricht dabei der sechszähligen Drehachse der Wurtzitstruktur oder der dreizähligen Drehachse der Zinkblendestruktur. Darüber hinaus sind diese Richtungen auch die dichtest-gepackten Ebenen der beiden Strukturen. Weitere Wurtzit-Reflexlagen,  $(10\bar{1}1)$  und  $(10\bar{1}2)$ , können an den anderen gesputterten Schichten indiziert werden, so dass auf jeden Fall die hexagonale Phase nachgewiesen werden kann. Wie schon in vorheriger Abbildung, ist bei den kubischen Reflexen hingegen eine eindeutige Festlegung nicht möglich, da alle auftretenden Reflexe auch durch Reflexe der Wurtzitstruktur erklärt werden könnten. Unter Berücksichtigung der Metastabilität in dem hier untersuchten Temperaturbereich (bis  $300^\circ\text{C}$ ) [32], kann diese kubische Struktur nahezu ausgeschlossen werden. Vielmehr





**Abbildung 4.16.:** Röntgendiffraktogramme dicker kathodenzerstäubter CdS-Schichten unter Standardbedingungen hergestellt. Die Diffraktogramme wurden in  $\theta/2\theta$ -Geometrie an einem Siemens D 5000 Zweikreisdiffraktometer unter Verwendung von monochromatisierter Cu  $K_\alpha$ -Strahlung aufgenommen. Die Indizierung der Reflexe erfolgte anhand von Pulverbeugungsdaten [171–173]. Die CSS-Probe wurde bei 520 °C abgeschieden. Auf eine Normierung wurde aus Gründen der besseren Darstellung verzichtet.

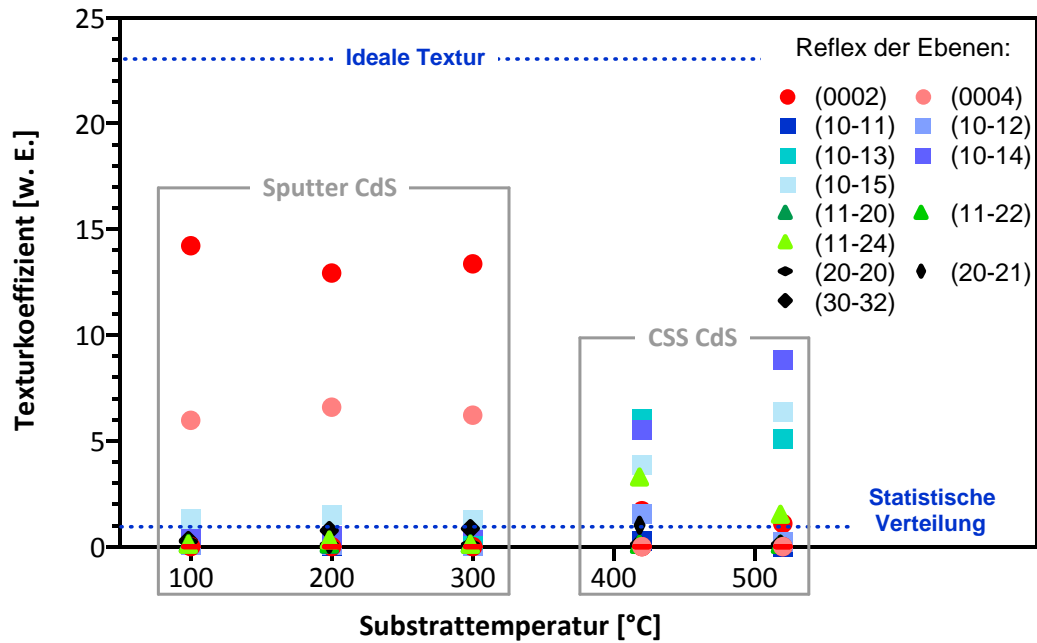
scheinen die gesputterten CdS-Schichten eher in den hexagonal dichtest-gepackten  $\langle 0002 \rangle$  Richtungen der hexagonalen Phase aufzuwachsen (auch direkt auf Glas), wie es auch schon Ergebnisse von Li et al. und Lee et al. zeigten [141, 174]. Dieser Eindruck wird noch verstärkt, wenn man den Vergleich zur CSS-Probe zieht. Für kathodenzerstäubte Proben sind die höheren Ordnungen des (0002)-Reflexes wesentlich ausgeprägter und deuten somit auf eine entsprechende Vorzugsrichtung hin. Ähnliche Beobachtungen sind auch von Lee et al. gemacht worden, jedoch zeigte sich ein Wachstum in der  $\langle 0002 \rangle$ -Vorzugsrichtung erst bei höheren Leistungen [141]. Ein Einfluss der Substrattemperatur kann dagegen nicht beobachtet werden.

Um verlässlichere Aussagen bezüglich einer Textur oder einer möglichen Vorzugsrichtung der gesputterten Proben zu erhalten, können unter der Voraussetzung, dass sämtliche Schichtreflexe der Wurtzitstruktur zugehörig sind, Texturkoeffizienten nach Gleichung 3.9 und dem in Kapitel 3.2.4 beschriebenen Vorgehen bestimmt werden. Für eine sinnvolle Interpretation der Texturkoeffizienten müssen sämtliche potentielle Reflexe in dem gemessenen Winkelbereich berücksichtigt werden. In Abbildung 4.17 sind die Texturkoeffizienten von drei kathodenzerstäubten CdS-Schichten mit Schichtdicken im Bereich von  $1 \mu\text{m}$ , sowie von zwei CSS-Proben gegenüber der Temperatur aufgetragen. Zur Auswertung sind die Diffraktogramme aus Abbildung 4.16 herangezogen und um eine zusätzliche CSS-CdS-Schicht, die bei  $420^\circ\text{C}$  abgeschieden wurde (Schichtdicke  $500 \text{ nm}$ ), erweitert worden. Die Gewichtung der Reflexintensitäten wurde nach einem simuliertem Pulverdiffraktogramm von hexagonalem CdS vorgenommen. Dies bietet den Vorteil, unabhängig von Einflüssen wie Korngröße, Textur oder Kornform, auf die Referenz-Reflexintensität zu sein. Die verwendeten Parameter für die Simulation mithilfe des Programms „FindIt“ sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

**Tabelle 4.1.:** Parameter für die Simulation der Pulverbeugungsdaten mit dem Programm „FindIt“.

Strukturinformation	Parameter
Kristallstruktur, Raumgruppe	hexagonal, $P6_3mc$
Gitterkonstanten	$a = b = 4.137 \text{ \AA}$ , $c = 6.714 \text{ \AA}$
Winkel	$\alpha = \beta = 90^\circ$ , $\gamma = 120^\circ$
Atompositionen (x, y, z)	Cd $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0)$ , S $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{8})$
Beugungsgeometrie	Transmission

Theoretisch können 23 Reflexe der hexagonalen Wurtzitstruktur des CdS in dem untersuchten Winkelbereich auftreten. Daraus ergibt sich ein maximal möglicher Texturkoeffizient von 23 und ein minimaler von 0. Ein Texturkoeffizient von 1 entspricht dabei einer statistischen Verteilung und bedeutet, dass die Ebene ebenso häufig vorkommt wie in einer



**Abbildung 4.17.:** Texturkoeffizienten gesputterter CdS-Schichten der Probenserie 2. Es wurden hauptsächlich Diffraktogramme aus Abb. 4.16 herangezogen, die in  $\theta/2\theta$ -Geometrie unter monochromatisierter Cu  $K_\alpha$ -Strahlung aufgenommen wurden. Die Daten wurden in Bezug auf simulierte Pulverdaten gewichtet (siehe Tabelle 4.1).

Pulverprobe.

Bei den hier gemessenen Proben sind 13 Reflexe beobachtet worden, die in Abbildung 4.17 in der Legende aufgeführt sind. Dabei sind die  $(10\bar{1}1)$ -, die  $(11\bar{2}1)$ - und die  $(0002)$ -Ebenen und von letzteren deren höhere Ordnung jeweils farblich zusammengehörend gekennzeichnet. Kathodenzerstäubte CdS-Schichten unterscheiden sich grundlegend in der Textur von CSS-CdS-Schichten. Die  $(0002)$ -Ebenen (und deren höhere Ordnung  $(0004)$ ) dominieren bei den kathodenzerstäubten Schichten, so dass hier von einer Vorzugsrichtung entlang der  $\langle 0002 \rangle$ -Richtung ausgegangen werden kann. Alle anderen Ebenen liegen nicht parallel zur Oberfläche und werden somit nicht gemessen. Bei den CSS-Schichten hingegen ist eine dermaßen starke Textur nicht zu erkennen. Vielmehr liegen mehrere Richtungen nebeneinander vor. Für die Probe bei 420 °C sind dies die  $[10\bar{1}3]$ -,  $[10\bar{1}4]$ -,  $[10\bar{1}5]$ - und  $[11\bar{2}4]$ -Richtungen und für die Probe bei 520 °C die  $[10\bar{1}3]$ -,  $[10\bar{1}4]$ - und  $[10\bar{1}5]$ -Richtungen. Die  $(0002)$ -Ebene dagegen ist bei den CSS-Proben gar nicht mehr vertreten, genauso wie die meisten anderen der 13 möglichen Reflexlagen.

Als eine Art visuelle Bestätigung können die Querschnittsaufnahmen der REM-Messungen aus Kapitel 4.2.1 herangezogen werden. Das Wachstum in der  $\langle 0002 \rangle$ -Vorzugsrichtung von gesputterten Schichten spiegelt sich in den kolumnaren Kristallen aus den Querschnittsbildern (Abbildung 4.8a) wieder. Die CSS-Proben weisen keine ausgeprägte Textur auf, was

---

wiederum gut mit den eher runden Körnern aus den Querschnitten (Abbildung 4.8b) übereinstimmt.

Als Ergebnis der Stöchiometrieberechnung aus Kapitel 4.3.1 wurde der Cadmium-Überschuss in den kathodenzerstäubten Schichten festgestellt. An anderen Materialien wie Zinn- bzw. Zinkoxid konnte bereits ein Einfluss der Oberflächenterminierung auf die kristallographische Textur der (unter Anwesenheit von Sauerstoff im Prozessgas) gesputterten Schichten gefunden werden [168, 169]. Analog zu diesen Materialien ist es in diesem Fall ebenfalls vorstellbar, dass der Cadmium-Überschuss zu kationisch terminierten (0002)-Oberflächen führen könnte. Anhand der Topographie-Aufnahmen der REM-Messungen können jedoch kaum Kornfacetten parallel zur untersuchten Oberfläche gefunden werden, was wiederum gegen diese Terminierung sprechen würde. Darüber hinaus können aber prinzipiell auch die Dotierung [175] (bei ZnO:Ga), das Substrat (sowohl untersucht an gesputterten SnO<sub>2</sub> [176], an CIGS-Schichten auf unterschiedlich texturiertem Molybdänsubstraten [177] als auch an CdS auf verschiedenen TCO-Substraten [121]), die Schichtdicke [178] (untersucht an TiN) oder auch der Energieeintrag der ankommenden Ionen eine Rolle für die Textur spielen [179, 180]. Letzterer hat gerade beim Sputtern eine große Bedeutung. Die Abhängigkeit der Textur von diesen genannten Parametern ist im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht worden. An dieser Stelle sei aber nochmals darauf hingewiesen, dass die Ergebnisse bzgl. der Textur an 1 µm dicken Schichten gewonnen wurden und es somit durchaus vorstellbar ist, andere Orientierungen bei dünneren Schichten oder an den Grenzflächen zu finden. Allerdings ist dann die Interpretation der Diffraktogramme durch die Überlagerung mit Substratreflexen wesentlich komplizierter, wie an Abbildung 4.15 zu sehen ist.

Aus den Arbeiten von J. Luschitz [103] und J. Schaffner [121] ist unter anderem bekannt, dass das Substrat die Folgeschicht, CdS auf TCO oder CdTe auf CdS, und damit schlussendlich auch den Wirkungsgrad beeinflusst. Inwiefern die Textur gesputterter CdS-Schichten Auswirkungen auf das CdTe-Wachstum und gegebenenfalls auf die elektronischen Kenngrößen wie  $\eta$ ,  $FF$ ,  $j_{SC}$  und  $V_{OC}$  einer Solarzelle hat, wird in Kapitel 4.4 bzw. 4.5 ausführlicher diskutiert.

---

## 4.4 Prozessstabilität

---

In diesem Kapitel sollen die Auswirkungen weiterer Prozessschritte auf kathodenzerstäubte CdS-Schichten diskutiert werden. Dafür wurden die Schichten nach einer Temperaturbehandlung, die dem CdTe-Abscheideschritt nachempfundenen ist, untersucht. Es handelt sich hierbei nicht um das sogenannte Aktivieren unter Verwendung von CdCl<sub>2</sub>. Vielmehr soll ein möglicher Temperatureinfluss durch den nächstfolgenden (und unvermeidbaren) CdTe-Prozessschritt charakterisiert werden.

---

Für hocheffiziente Solarzellen ist es essentiell, dass einerseits die Schichten auch nach der Abscheidung noch durch den gesamten Prozesszyklus hinweg dicht sind und nicht zu „pin-holes“ tendieren. Ein komplettes Auflösen der CdS-Schichten, wie es J. Schaffner in ihrer Arbeit [121] nach dem CdCl<sub>2</sub>-Aktivierungsschritt beobachtet, sollte vermieden werden. Zum anderen ist aus arbeitsgruppeneigenen Arbeiten von Han et al. bekannt, dass ein Temperschritt nach der Abscheidung eine Verbesserung der optischen Eigenschaften von CBD-CdS-Schichten hervorruft [181]. Auch Mártí et al. [142] berichten von einer Verbesserung der Transmissionseigenschaften nach einem Heizschritt. Die Auswirkungen auf die CdS-Bandlücke sind dagegen nicht so eindeutig. Es kann sowohl zu einer Vergrößerung [142] als auch zu einer Reduzierung [182, 183] (v. a. bei CBD-CdS-Schichten) der Bandlücke kommen, was sich wiederum positiv (größere Bandlücke) bzw. negativ (kleinere Bandlücke) auf die Lichtabsorption in der Solarzelle auswirken würde. Um verlässlichere Aussagen machen zu können, wurden entsprechende Experimente und unterschiedliche Analysen an kathodenzerstäubten CdS-Schichten durchgeführt.

Da in dieser Arbeitsgruppe im wesentlichen zwei Temperaturen für die CdTe-Abscheidung mittels CSS zum Einsatz kommen, werden im folgendem beide Abscheidebedingungen im Vergleich zu unbehandelten CdS-Schichten betrachtet. Es wurde der Prozessschritt bei einer Substrattemperatur von 520 °C, die sogenannte Hochtemperaturabscheidung (HT) und der Tieftemperaturprozess (TT), der auf Arbeiten von Luschitz und Schaffner basiert [103, 121], bei dem die Substrattemperatur maximal 340 °C beträgt, untersucht. Die genauen Bedingungen sind in Kapitel 3.1.3 beschrieben. Zum Vergleich wurden die beiden Extrema, CdS-Schichten bei den Substrattemperaturen Raumtemperatur (RT) und 300 °C, zueinander in Beziehung gestellt, da hier der größte Unterschied erwartet wird. Weiterhin sollte überprüft werden, ob nicht durch den nachfolgenden Schritt eine Angleichung der Eigenschaften zwischen RT- und 300 °C-Schichten erfolgte, was sich letztlich ökonomisch und ökologisch positiv in einer Produktion auswirken würde.

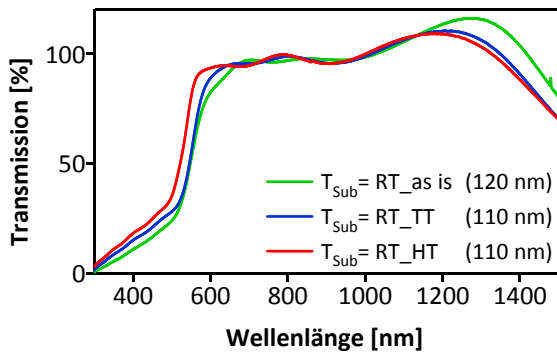
---

#### 4.4.1 Transmission

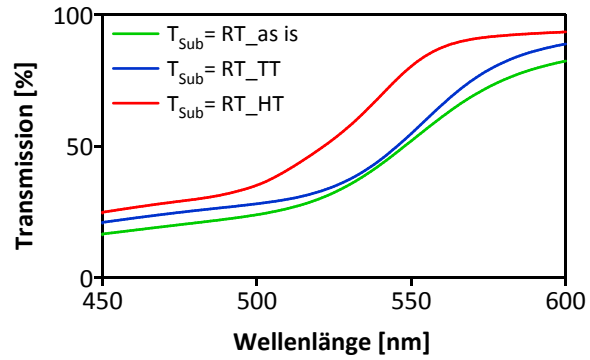
---

Abbildung 4.18 zeigt das Verhalten gesputterter CdS-Schichten nach der Behandlung gemäß dem Tief- und Hochtemperaturprozess. Die Schichten wurden unter den Standardbedingungen hergestellt. Die jeweiligen Schichtdicken sind in den Abbildungen angegeben, wobei stets die gleichen Schichtdicken angestrebt wurden, um eine bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

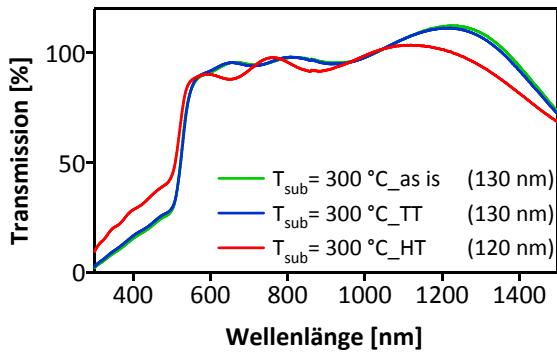
Bei Betrachtung der Spektren fällt der ungewöhnliche Transmissionswert von über 100 % auf, der auf Interferenzen an Grenz- und Oberflächen in Verbindung mit der Untergrundkorrektur zurückzuführen ist. Durch den Temperschritt zeigt sich eine leichte Verbesserung der



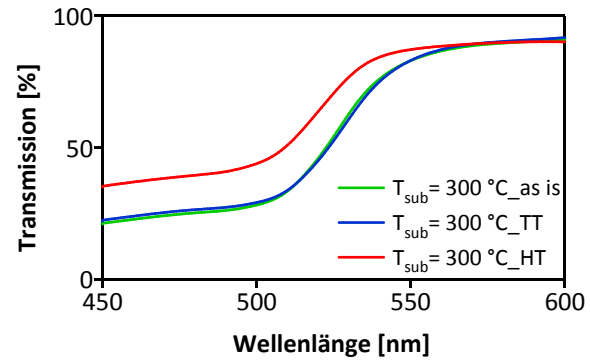
(a)



(b)



(c)



(d)

**Abbildung 4.18.:** Transmissionsmessungen an gesputterten CdS-Schichten die nach der Abscheidung einer Temperaturbehandlung unterzogen wurden, die dem nachfolgenden CdTe-Abscheidungsprozess nachempfunden ist. In a) und dem dazugehörigen Ausschnitt b) ist der Einfluss auf Proben, hergestellt bei Raumtemperatur, gezeigt. Auswirkungen auf Proben, die bei einer Substrattemperatur von 300 °C abgeschieden wurden, sind in c) und der entsprechenden Ausschnitt in d) dargestellt. Es wurde stets die gleiche Schichtdicke angestrebt. HT steht hierbei für den Hochtemperaturprozess der CdTe-Abscheidung, also 520 °C. TT steht für den Tieftemperaturprozess mit einer maximalen Temperatur von 340 °C.

---

Transmission bei Wellenlängen kleiner 500 nm bei RT gesputterter CdS-Schichten (Abbildung 4.18a). Diese kann jedoch durch die geringeren Schichtdicken der getemperten Probe überlagert sein. Die besten Werte wurden für die CdS-Schichten nach der HT-Behandlung erzielt, die vermutlich nicht durch Dickenreduzierung überlagert sein sollte, da die Schichtdicke gleich zu der TT-Probe ist. Anhand von Abbildung 4.18b ist die Veränderung der Absorptionskante deutlich zu erkennen. Die Absorptionskante fällt bereits nach der TT-Behandlung etwas steiler aus und wird im Fall der HT-Behandlung zusätzlich zu kleineren Wellenlängen verschoben. Dies könnte ein Hinweis auf eine Vergrößerung der Bandlücke sein. Die Gründe für eine Verschiebung können vielfältig sein. Prinzipiell kann die Bandlücke  $E_G$  abhängig sein von der Schichtdicke (z. B. aufgrund von Spannungen in der Schicht) [183, 184], von der Korngröße [182, 185] oder von der Struktur [142, 185–187]. Letzteres kann durch eine Änderung der Phase (kubisch zu hexagonal bzw. umgekehrt) oder der Bindungslänge und -winkel hervorgerufen werden. Insbesondere bei der TT-Behandlung zeigt sich keine Veränderung der Transmission, da die maximale Temperatur von 340 °C unwesentlich größer als die Substrattemperatur von 300 °C ist (Abbildung 4.18c). Einzig für die HT-Behandlung ist die bessere Transmission für Wellenlängen kleiner 500 nm zu sehen, die jedoch durch die Schichtdickenreduzierung (130 nm vs. 120 nm) überlagert sein könnte (siehe Abbildung 4.18d). Eine Verschiebung hin zu kleineren Wellenlängen ist nach dem HT-Prozess ebenfalls zu erkennen.

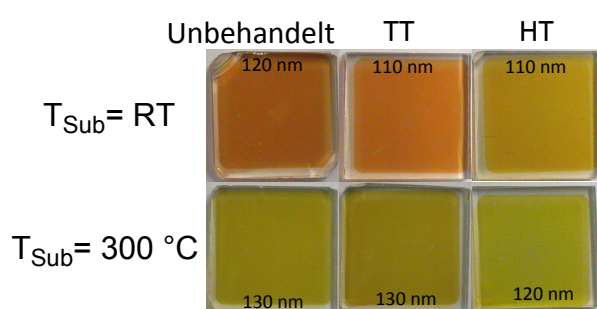
Generell ist festzuhalten, dass die nachfolgende Temperatureinwirkung auf die gesputterten CdS-Schichten durchweg einen positiven Effekt hat. Die Transmission wird verbessert sowie die Absorptionskante zu kleineren Wellenlängen verschoben, was auf der Reduzierung von Defekten wie Cadmium- ( $V_{Cd}$ ) und Schwefelleerstellen ( $V_S$ ), Cadmium auf Zwischengitterplätzen ( $Cd_i$ ) [188] oder eingebauten Sauerstoffionen [142] basieren könnte. Diese Defekte können auch durch die angelegte Leistung beeinflusst werden [141], weshalb als Startwert zu Beginn der Arbeit eine verhältnismäßig geringe Sputterleistung von 16 W für sämtliche Schichten gewählt wurde. Eine Variation der Leistung und damit verbundene Auswirkungen auf die Schichten sind im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht worden. Es wird davon ausgegangen, dass ein Zusammenspiel der oben genannten Gründe zu der Verschiebung der Absorptionskante führt. Sowohl der Abbau von Defekten als auch die Verbesserung der Kristallinität der Schichten nach dem Tempern, wie sie von Li et al. [174] für kathodenzerstäubte CdS-Schichten diskutiert wird, könnte die Verschiebung bewirken.

Anhand der mittels Weißlichtinterferometrie bestimmten Schichtdicken der Proben lässt sich weiterhin festhalten, dass eine Temperaturbehandlung gemäß der TT- bzw. HT-CdTe-Abscheidung kaum Verluste der Schichtdicke bewirkt hat. Die Ergebnisse wurden nicht durch einen „Vorher-Nachher-Vergleich“ anhand einer Probe ermittelt, sondern es wurde jede Probe unabhängig hergestellt, der Temperaturbehandlung unterzogen und vermessen. Bei kathodenzerstäubten CdS-Schichten wurde bei Temperaturen um 400 °C am Sputterauf-



bau ein vollständiges Abdampfen des CdS beobachtet. Eine vollständige Re-Evaporation des CdS wie beim Sputteraufbau wurde für den CSS-Aufbau nicht gefunden, wobei an dieser Stelle aber auch auf die generelle Ungenauigkeit von Temperaturmessungen im Vakuum hingewiesen werden soll. Allerdings ist für die HT-Behandlung die Probe nach Ablauf des Programms, in diesem Fall nach 20 min und 15 s, sofort von der Heizung genommen worden, um ein schnelles Abkühlen der Probe zu forcieren. Dies sollte dem eigentlichen Abscheidungsprozess am nächsten kommen, da hier nach entsprechender Zeit das CdTe-Wachstum erwartet wird. Bei Halten bei hohen Temperaturen und bei niedrigen Abkühlgradienten ist die Gefahr des Abdampfen ungleich größer und verfälscht somit das Messergebnis. Die Schichtdicken unterscheiden sich kaum voneinander, so dass davon ausgegangen wird, dass nur die nachfolgende CdTe-HT-Abscheidung einen minimalen Materialverlust zur Folge hat. Die geringen Unterschiede könnten aber auch ohne weiteres durch die Messungenauigkeit erklärt werden.

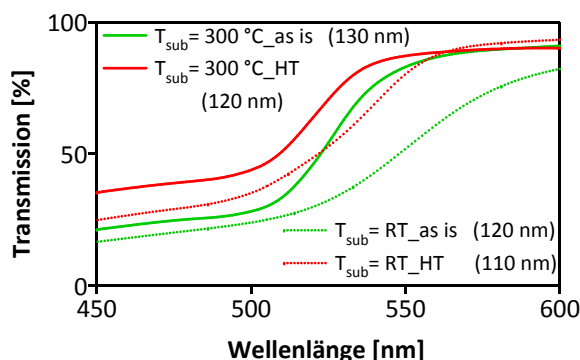
Vergleichsfotografien der Proben mit ähnlichen Schichtdicken zwischen 110 nm und 140 nm bestätigen den gewonnenen Eindruck aus den Transmissionsmessungen. Die Proben heben sich deutlich voneinander ab. Die Farbe der RT-Schicht verändert sich von einem rötlichen Ton zu einem orange nach dem TT-Schritt und schließlich hin zu einem gelben Farbton nach einer HT-Behandlung (siehe Abbildung 4.19). Auch bei der 300 °C-Probe ist eine Aufhellung der Ausgangsfarbe nach der HT-Behandlung zu erkennen. Der TT-Prozess hat kaum einen Einfluss auf 300 °C-Proben, da sich dieser mit maximal 340 °C kaum von der Substrattemperatur während der Deposition unterscheidet.



**Abbildung 4.19:** Fotografien der kathodenzerstäubten Proben die einer Temperaturbehandlung unterzogen wurden; entweder gemäß der CdTe-Tief-(TT) oder -Hochtemperatur-Abscheidung (HT). Oben: Proben, hergestellt bei Raumtemperatur; unten: Schichten die bei 300 °C hergestellt wurden.

In Abbildung 4.20 sind beide Proben noch einmal direkt gegenübergestellt. Gezeigt sind die unbehandelten Proben bei RT und 300 °C Substrattemperatur, sowie die jeweiligen Schichten nach einer HT-Behandlung. Zum einen fällt die durchweg bessere Transmission bei höherer Substrattemperatur auf, obwohl die Schichtdicken mit 110 nm bis 130 nm relativ ähnlich sind. Die Tendenz hin zu einer geringen Abnahme der Dicke könnte auf das teilweise Abdampfen des CdS bei der für die HT-Behandlung verwendeten Temperatur von 520 °C zurückzuführen sein. Es wurde bereits in Vorversuchen eine vollständige Re-Evaporation des CdS bei Temperaturen um 400 °C (Sputteraufbau) beobachtet. Zum anderen ist ein ab-





**Abbildung 4.20:** Gesputterte CdS-Schichten, die bei Raumtemperatur bzw. 300 °C abgeschieden und anschließend einer Hochtemperaturbehandlung unterzogen wurden.

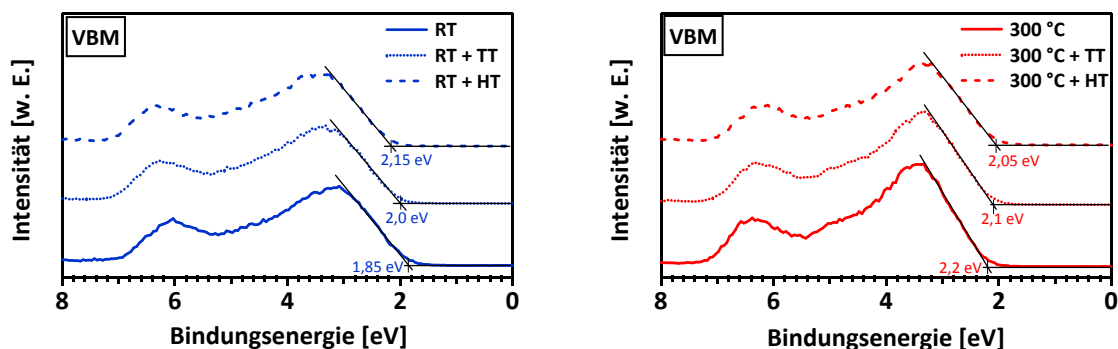
rupterer Abfall an der Absorptionskante für die 300 °C-Proben sowie eine Verschiebung zu kleineren Wellenlängen zu erkennen. Durch die im Vergleich höhere Substrattemperatur könnten Defekte reduziert werden. Ein Kornwachstum durch die Temperaturbehandlung wird hingegen ausgeschlossen, da in der Literatur ausschließlich eine Verkleinerung von  $E_G$  mit zunehmender Korngröße berichtet wird [182, 185, 189, 190].

Zwar ist ein Angleichen der Spektren von CdS-Schichten, die bei RT bzw. 300 °C abgeschieden wurden, nach einem HT-Schritt festzustellen, aber eine Abscheidung bei höheren Temperaturen erweist sich dennoch vorteilhafter in Bezug auf das Transmissionsverhalten.

#### 4.4.2 Photoelektronenspektroskopie

Da sich die CdTe-Abscheidetemperatur positiv auf die Transmissionseigenschaften ausgewirkt hat, soll in diesem Abschnitt der Einfluss der Temperatur auf die elektronischen Eigenschaften der gesputterten CdS-Schichten gezeigt werden. Es sollen wieder die beiden Extrema (TT- und HT-CdTe Abscheidung) miteinander verglichen werden. Abbildung 4.21a stellt die Auswirkung auf RT-CdS-Schichten und 4.21b auf 300 °C-Schichten dar, die jeweils mit den Standardparametern hergestellt wurden.

Die Spektren weisen deutliche Unterschiede in ihren Verschiebungen nach einer Temperaturbehandlung auf. Während für die RT-Schichten eine Verschiebung hin zu größeren Bindungsenergien auftritt, tritt bei den 300 °C-Schichten eine Verschiebung zu kleineren Bindungsenergien auf. Bei den RT-Schichten verbessert sich der Abstand  $E_F - E_{VBM}$  von 1,85 eV auf 2,15 eV. Diese Zunahme könnte allerdings relativiert werden, da aus den Transmissionsmessungen eine Verschiebung zu kleineren Wellenlängen beobachtet wurde, was wiederum eine Vergrößerung der Bandlücke bedeuten könnte. Für die 300 °C-Schichten hingegen verringert sich die Differenz  $E_F - E_{VBM}$  von 2,2 eV auf 2,05 eV. Diese Verschiebungen können auch in den übrigen Detailspektren (siehe hierfür Anhang A.4) gefunden werden. Für die Cd3d-, S2p- und CdMNN-Spektren betragen die Verschiebungen jeweils etwa 200 meV hin zu größeren Bindungsenergien ( $E_{Bind}$ ) bei den RT-Schichten und 100 meV hin zu kleineren



(a)

(b)

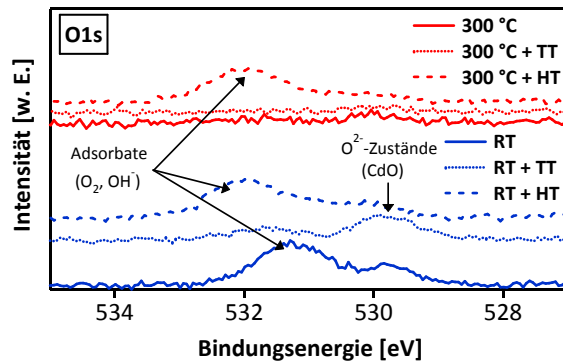
**Abbildung 4.21.:** Einfluss der CdTe-Abscheidetemperatur auf die Valenzbandkante gesputterter CdS-Schichten. 4.21a zeigt den Einfluss der HT- und TT-Abscheidung auf RT-Schichten und 4.21b auf 300 °C-Schichten, die jeweils mit den Standardparametern hergestellt wurden. Die Anregungsenergie betrug jeweils 1486,6 eV.

$E_{Bind}$  bei den 300 °C-Schichten. Hinweise in der Literatur auf Auswirkungen durch Temperaturschritte zeigen unterschiedliche Verschiebungen bei unterschiedlichen Temper-Atmosphären [191]. In einer Argon-Atmosphäre beobachteten die Autoren eine Verschiebung zu kleineren  $E_{Bind}$ , während bei einer Sauerstoff-Atmosphäre die Bindungsenergien in Richtung größerer Werte verschoben waren.

Die Verschiebung der Bindungsenergien um ca. 200 meV bei den gesputterten RT-CdS-Schichten zu größeren Werten lässt sich noch einfacher verstehen. Durch die Temperaturbehandlung kann es, wie bei den Transmissionsmessungen (4.4.1) bereits erläutert, zum Ausheilen von Defekten kommen. Dadurch verbessern sich nicht nur die optischen, sondern auch die elektronischen Eigenschaften der CdS-Schichten. Ein Blick auf die Stromdichten und den Quanteneffizienzmessungen der Solarzellen mit RT-CdS-Schichten (siehe Abbildungen 4.25 und 4.26) bestätigt diese Eindrücke.

Zusätzlich zu den angesprochenen Defekten konnte auch noch anhand der PES-Messungen Sauerstoff detektiert werden. Analog zu Abbildung 4.12b können auch für TT und HT behandelte Proben wieder Adsorbate und gegebenenfalls CdO zugehörige Bindungsenergien gefunden werden, siehe Abb. 4.22. Diese sind auch selbst nach 3 min Sputtern (bei 0,5 kV Beschleunigungsspannung) noch messbar, was wiederum bedeutet, dass diese nicht nur an der Oberfläche durch Lagerung und Transport im Vakuum absorbiert wurden, sondern aktiv eingebaut wurden. Die Ursache für das Vorhandensein von Adsorbaten nach dem HT-Schritt, die bei der TT-Behandlung bereits nicht mehr vorhanden sind, ist unklar. Die CdO-Komponente bei den RT-CdS-Schichten hingegen wurde nach beiden Temperaturschritten noch gefunden. Ferner ist unklar woher diese Sauerstoffverunreinigungen stammen, da

normalerweise der Restsauerstoff in der Kammer bei Basisdrücken um die  $10^{-9}$  mbar und Sputtern unter reiner Argon-Atmosphäre sehr gering sein sollte und darüber hinaus unter der Nachweisempfindlichkeit der PES (ca. 1 %) liegt.



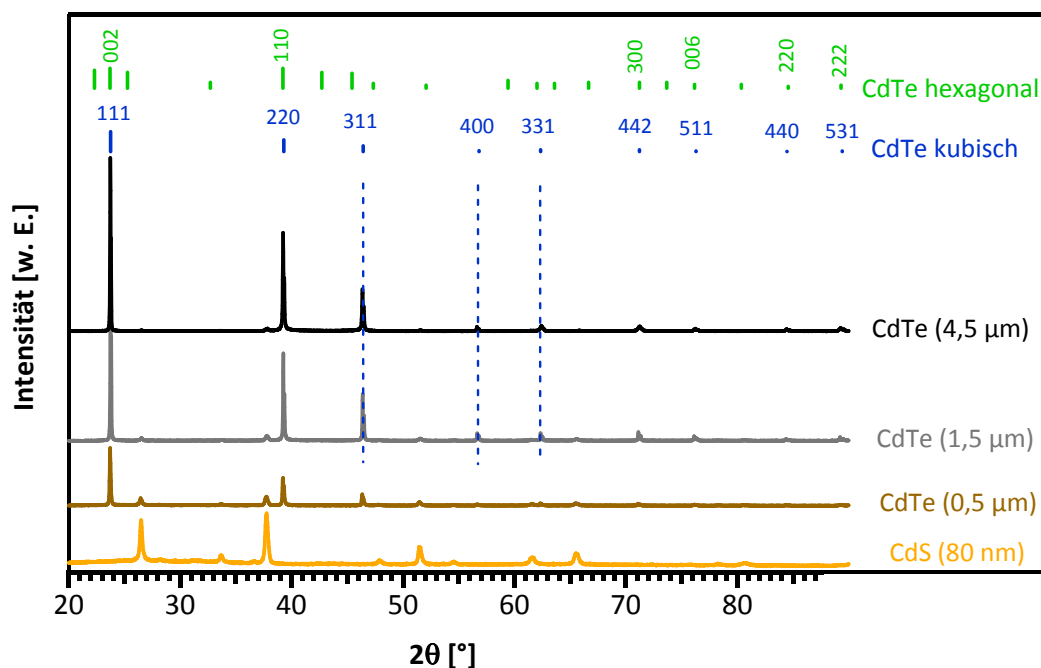
**Abbildung 4.22:** Einfluss der CdTe-Abscheidetemperatur auf das O 1s-Kernniveau gesputterter CdS-Schichten. Die Anregungsenergie betrug jeweils 1486,6 eV. Es können Adsorbate und CdO zugehörige Komponenten identifiziert werden.

Im Gegensatz dazu fällt eine Einschätzung bei den 300 °C-CdS-Schichten nicht so leicht. Warum die Temperaturbehandlung zu einer Verschiebung zu kleineren Bindungsenergien und damit zu einer Absenkung  $E_F - E_{VBM}$  führt, ist auf Anhieb nicht nachvollziehbar. Aus den Messungen in Abbildung 4.18d zeigt sich eine Verbesserung der Transmission bis etwa 500 nm, sowie eine Verschiebung zu kleineren Wellenlängen nach der HT-Temperaturbehandlung. Daraus resultierend wurde eine Verschiebung zu größeren  $E_F - E_{VBM}$ -Werten erwartet, analog wie bei den RT-Schichten (4.21a), aber nicht zu einer Absenkung von  $E_F - E_{VBM}$ . Des Weiteren weisen auch  $J_{SC}$ - und EQE-Messungen (siehe Abbildungen 4.25 und 4.26) eine Verbesserung nach der HT-Behandlung auf- sowohl  $J_{SC}$ ,  $V_{OC}$  und  $FF$  verbessern sich. Es scheinen also die positiven Einflüsse (Transmission- und Stromtransporteigenschaften) die Negativen (Reduzierung von  $E_F - E_{VBM}$ ) zu überwiegen. Wie Abbildung 4.22 zeigt, könnte diese Reduzierung von  $E_F - E_{VBM}$  zumindest bei der HT-Probe durch eine Oberflächenbandverbiegung, hervorgerufen durch die Adsorbate, erklärbar sein. Anders als bei den RT-Schichten ist von vornherein nur auf einer Probe, der HT behandelten Probe, Sauerstoff zu finden. Dieser ist aber nach einem Sputterschritt nicht mehr messbar, so dass davon ausgegangen werden kann, dass dieser nur durch Lagerung und Transport im Vakuum auf die Oberfläche gelangt ist und somit nicht funktionsrelevant ist (siehe Abb. 4.22).

Generell kann beobachtet werden, dass die volle Halbwertsbreite nach einer Temperaturbehandlung abnimmt, was ein Hinweis auf eine Verbesserung der Homogenität und Kristallinität der CdS-Schicht wäre.

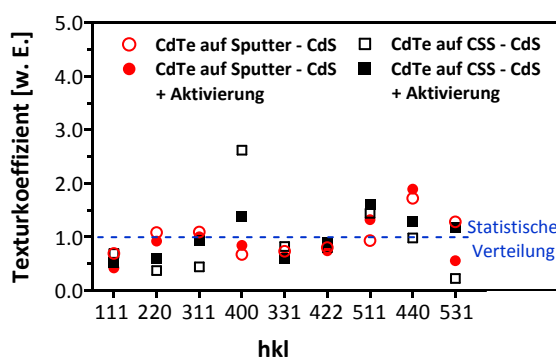
#### 4.4.3 CdTe-Wachstum

In diesem Abschnitt soll das CdTe-Wachstum auf einer kathodenzerstäubten CdS-Schicht untersucht werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass dem Substrat und der CdS-Schicht in der Superstratkonfiguration in CdTe-Dünnschichtsolarzellen eine wichtige Rolle zukommt, da sie die Morphologie, Struktur und elektronischen Eigenschaften des CdTe beeinflussen [37, 44, 103, 121, 154, 192]. Es soll geklärt werden, ob das CdTe gegebenenfalls anders auf gesputterten Schichten als auf Standard-CSS-CdS-Schichten aufwächst. Abbildung 4.23 zeigt die Röntgendiffraktogramme verschieden dicker CdTe-Schichten ( $0,5\ \mu\text{m}$ ,  $1,5\ \mu\text{m}$  und  $4,5\ \mu\text{m}$ ) auf kathodenzerstäubten CdS, abgeschieden bei  $300^\circ\text{C}$ . Als Substrat dient jeweils eine ca.  $100\ \text{nm}$  dicke CdS-Schicht, wobei die Referenzprobe in diesem Fall nur eine Schichtdicke von  $80\ \text{nm}$  aufweist. Die CdTe-Schichten wurden jeweils bei  $520^\circ\text{C}$  mit einer Rate von  $2,5\ \mu\text{m}/\text{min}$  auf das gesputterte CdS aufgebracht, wobei jeweils die Abscheidedauer angepasst wurde. Die Indizierung der Reflexe erfolgte anhand von Pulverbeugungsdaten [171, 193, 194].



**Abbildung 4.23.:** Röntgendiffraktogramme verschieden dicker HT-CdTe-Schichten auf gesputtertem CdS. Durch Variation der Abscheidezeit bei einer gleichbleibender Rate von ca.  $2,25\ \mu\text{m}/\text{min}$  (mit  $T_{\text{Substrat}} = 520^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{Tiegel}} = 588^\circ\text{C}$ ) wurden die entsprechenden Schichtdicken erhalten. Die gesputterte CdS-Schicht wurde bei  $300^\circ\text{C}$  abgeschieden. Die Diffraktogramme wurden in  $\theta/2\theta$ -Geometrie unter Verwendung von  $\text{Cu } K_\alpha$ -Strahlung mit einem energie-dispersiven Detektor aufgenommen. Die Indizierung erfolgte anhand von Pulverbeugungsdaten [193, 194].

Mit zunehmender Schichtdicke werden die Substratreflexe abgeschwächt bis nur noch Reflexe des CdTe zu identifizieren sind. Eine Differenzierung zwischen kubischen und hexagonalen Reflexen ist aufgrund der sehr ähnlichen Winkellagen nur bedingt möglich. Wahrscheinlicher ist jedoch die kubische Phase, da die drei Reflexe (111), (220) und (311) ausschließlich dem kubischen CdTe zugeordnet werden können (diese sind in Abbildung 4.23 durch gestrichelte Linien hervorgehoben). Das CdTe scheint auch von Beginn in der kubischen Modifikation zu wachsen. Außerdem wird in der Literatur in vielen Fällen von CdTe-Wachstum ausschließlich in kubischen Richtungen berichtet, unabhängig vom Substrat (amorph [195, 196] oder kristallin [197]) oder ob auf unterschiedlich hergestellten, polykristallinen CdS-Schichten abgeschieden wurde [37, 44]. Selbst bei unterschiedlichen Abscheidemethoden (PVD, Sputtern, CSS) wächst das CdTe in der kubischen Modifikation auf [198]. Hexagonale Phasen können dabei jedoch nicht gänzlich ausgeschlossen werden und werden dementsprechend auch in den Diffraktogrammen identifiziert [199]. Manche Autoren ordnen diese hexagonale Phasen jedoch Stapelfehlern in der kubischen Phase zu [196]. Ähnlich argumentieren auch Yan et al. [6], die mit hochauflösenden TEM-Aufnahmen zeigen konnten, dass CdTe nominell in der kubischen Zinkblende-Struktur (ZB) aufwächst, aber dennoch hexagonale Wurtzit-Phasen (W) enthalten kann. Diese hexagonale Phasen befinden sich gerade an der Grenzfläche zum CdS (zwischen zwei kubischen Bereichen), an der sich vermehrt Defekte wie Zwillingskorngrenzen, Stapelfehler oder Versetzungen bilden. Dabei macht es nach Yan et al. auch keinen Unterschied für die Defektbildung an der Grenzfläche, ob das CdTe auf einem ebenfalls kubischen CdTe-Substrat (homoepitaktisches Wachstum, also ohne Gitterfehlpassung) oder hexagonalen Substrat (heteroepitaktisches Wachstum, mit Gitterfehlpassung) abgeschieden wird [200].



**Abbildung 4.24:** Texturkoeffizienten zu Abbildung A.5 der verschiedenen kristallographischen Richtungen für CdTe auf gesputterten CdS und auf CSS CdS-Proben, jeweils mit und ohne Aktivierung. Die Gewichtung der Daten erfolgte zu relativen Intensitäten eines CdTe-Pulver-Diffraktogramms [193].

Abbildung 4.24 zeigt die berechneten Texturkoeffizienten (nach Gleichung 3.9 aus Kapitel 3.2.4) für CdTe-Schichten auf kathodenzerstäubten und CSS-CdS-Schichten, jeweils vor und nach der Aktivierung. Die zugehörigen Diffraktogramme sind in Anhang A.5 dargestellt. Die Gewichtung erfolgte in diesem Fall auf Pulverbeugungsdaten aus der Literatur [193]. Unter der Annahme, dass alle Reflexe der kubischen Phase zugeordnet werden können, treten in

---

dem gemessenen Winkelbereich von  $10^\circ$  bis  $90^\circ$  maximal neun Reflexe auf. Dementsprechend ergibt sich eine theoretisch ideale Textur bei einem Texturkoeffizienten von 9, bei einem Texturkoeffizienten von 1 liegt eine statistische Orientierungsverteilung vor.

Das CdTe auf kathodenzerstäubten CdS-Schichten besitzt vor der Aktivierung eine minimale [440]-Vorzugsrichtung (rote Kreise). Nach der Aktivierung weist das CdTe eine geringe [440]- und [511]-Orientierung auf, während alle übrigen Reflexe um den Wert 1 oder darunter liegen (rot ausgefüllte Kreise). CdTe auf CSS-CdS weist hingegen eine etwas ausgeprägtere Textur in der [400]-Richtung vor der Aktivierung auf (schwarze Quadrate). Nach der Aktivierung zeigt sich ein deutlicher Verlust der [400]-Textur. Diese Orientierung entlang nur einer Richtung weicht einer Mischung aus [400]-, [511]- und evtl. [440]-Textur (schwarze, gefüllte Quadrate).

Entgegen der Annahme aus Arbeiten von Lusitz et al. [67, 103, 201] weichen die Ergebnisse von CSS-Proben von einer [220]-Vorzugsorientierung ab. Die hier gemessene Schicht weist nach dem HT-Schritt ein bevorzugtes Wachstum in [511]- und [400]-Richtung auf. Prinzipiell decken sich diese Ergebnisse der reinen CSS-Proben besser mit Beobachtungen aus Arbeiten von J. Schaffner [121]. Die HT-CdTe-Schichten wiesen ebenfalls eine ausgeprägte [400]-Textur vor der Aktivierung mit einem Texturkoeffizienten von knapp 3 und eine geringere [400]-Textur mit einem Koeffizienten von etwa 1,5 nach der Aktivierung auf. Im Vergleich zu CdTe auf CSS-CdS erfolgt bei CdTe-Schichten auf gesputterten CdS-Schichten so gut wie keine Umorientierung der Körner, da sowohl vor als auch nach der Aktivierung eine minimale [440]-Vorzugsrichtung vorhanden ist.

Inwieweit sich diese unterschiedliche Textur auf die elektronischen Parameter der Solarzelle auswirkt, soll im nächsten Kapitel 4.5 untersucht werden. Die unterschiedlichen Texturkoeffizienten haben wahrscheinlich keinen Einfluss auf den Ladungstransfer selbst, wie in Arbeiten von B. Siepchen festgestellt werden konnte [154]. Die Bandanpassung zeigte sich in dessen Arbeit unabhängig von den CdS- und CdTe-Orientierungen, wobei der Leitungsbandsprung  $\Delta E_{LB}$  mit Werten um 0,1 eV sehr gering ausfiel und praktisch keine Barriere für generierte Photoelektronen darstellte. Vielmehr ist die Abhängigkeit von  $\eta$  von der [111]-Textur, wie sie von Lusitz et al. beobachtet wurde [67, 103], dem Volumen der Körner zuzuschreiben.

---

## 4.5 Solarzellen

---

In Untersuchungen von Lusitz et al. ist herausgefunden worden, dass der Wirkungsgrad entscheidend von der Textur des CdTe abhängig ist [67, 103]. Je geringer die [111]-Vorzugsrichtung der CdTe-Schichten ist, desto höher war der Wirkungsgrad der Zelle. Als Begründung wurde die Abnahme planarer Defekte mit abnehmender [111]-Textur genannt.



---

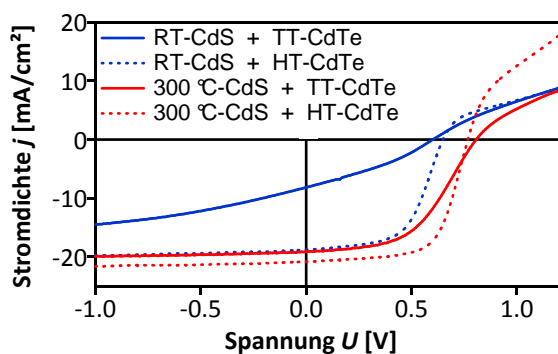
Da aus vorherigem Kapitel 4.4.3 bekannt ist, dass CdTe auf gesputterten CdS-Schichten so gut wie keine [111]-Orientierung parallel zur Oberfläche aufweist, könnte sich das positiv auf den Wirkungsgrad auswirken. Um dies zu überprüfen wurden Solarzellen mittels  $J$ - $U$ - und  $EQE$ -Messungen charakterisiert. Darüber hinaus wurde die Abhängigkeit der elektronischen Leistungsparameter von weiteren Einflüssen wie der CdS- und CdTe-Schichtdicke und einer Variation der Substrattemperatur bei der CdS- und CdTe-Abscheidung untersucht. Autoren berichten von einer drastischen Abnahme des Wirkungsgrades mit einer Reduktion der CdS-Schichtdicke [19–22]. In vielen Fällen ist das auf die Bildung von Löchern (sog. „pin-holes“) im CdS zurückzuführen bzw. auf ein komplettes Auflösen (Konsumieren) der CdS-Schicht durch die Aktivierung. Die Langzeitstabilität wird ebenfalls negativ durch eine Reduzierung der CdS-Dicke beeinflusst [202]. Aber selbst bei vermeintlich dickeren Schichten können, abhängig von den Bedingungen während der Herstellung, bereits solche Löcher entstehen [121]. Die CSS-Methode bietet zwar den Vorteil hoher Raten und damit eines hohen Durchsatzes, jedoch konnten keine Solarzellen mit CdS-Schichtdicken unter 150 nm am Fachgebiet hergestellt werden, da die CdS-Schicht zu viele Löcher aufwies. Dünnere, aber dichte Schichten mit Dicken um die 90 nm konnten bisher nur durch einen zweiten, zusätzlichen CSS-Abscheideschritt erhalten werden [203]. Dabei wurde ein CdS-Doppelschichtaufbau verwendet, bei der eine zweite Schicht die Löcher der ersten Schicht auffüllt. Die Methode der Kathodenzerstäubung hingegen ermöglicht es dünne und Löcherfreie Schichten herzustellen [204], wie auch schon in Kapitel 4.2.1 gezeigt wurde. Da keine Möglichkeit gegeben war, das CdTe per Kathodenzerstäubung herzustellen, weisen alle hier diskutierten Solarzellen eine Schichtfolge aus gesputterten CdS und CSS-CdTe auf. Des Weiteren wurden die Substrate zusätzlich zu der Reinigungsprozedur, wie sie in Kapitel 3.1.5 beschrieben ist, noch einem Temperaturdurchlauf gemäß der CdTe-HT-Abscheidung ausgesetzt, um letzte Verunreinigungen von der Oberfläche zu entfernen.

---

#### Variation der Substrattemperatur

---

Der Einfluss der CdS- und CdTe-Substrattemperatur auf die  $J$ - $U$ -Kennlinien ist in Abbildung 4.25 gezeigt. Dabei wurden jeweils zwei kathodenzerstäubte CdS-Schichten bei Raumtemperatur (RT) und zwei Schichten bei 300 °C mit einer Schichtdicke von 100 nm abgeschieden. Daran anschliessend wurde das CdTe mit einer Schichtdicke um 5  $\mu\text{m}$  entweder bei 340 °C (Tieftemperatur) oder bei 520 °C (Hochtemperatur) mit jeweils einer Rate von 2,5  $\mu\text{m}/\text{min}$  aufgebracht. Da eine Änderung der Schichteigenschaften, wie Dicke oder Struktur, meist eine Anpassung der Aktivierung erfordert [51], wurden die Zellen unterschiedlich aktiviert. Die beiden TT-Zellen wurden für 30 min bei 400 °C aktiviert, die beiden HT-Zellen für 25 min bei 380 °C. Diese Parameter basieren auf einer gruppeneigenen und spezifischen Optimierung für die verwendeten Aufbauten. Anschliessend wurde, wie in Ab-



**Abbildung 4.25:** *J-U-Kennlinien in Abhängigkeit der Substrattemperatur beim Sputtern. Die Schichtdicke betrug jeweils 100 nm. CdTe mit einer Dicke um 5  $\mu\text{m}$  wurde jeweils bei TT und HT mit einer Rate von 2,5  $\mu\text{m}/\text{min}$  aufgebracht. Die Aktivierung erfolgte für TT-Zellen für 30 min bei 400 °C und bei HT-Zellen für 25 min bei 380 °C. Ätzen und ein Goldrückkontakt komplettierten die Solarzellen.*

**Tabelle 4.2.:** *Extrahierte Kenngrößen der J-U-Kennlinien aus Abbildung 4.25. In Klammern sind jeweils die Mittelwerte der funktionierenden Zellen angegeben.*

	$\eta$ [%]	$J_{SC}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$U_{OC}$ [V]	$FF$ [%]	$R_s$ [Ohm/cm <sup>2</sup> ]	Anzahl funkt. Zellen
RT-CdS+ TT-CdTe	1,6 (0,93)	-8,2 (-5,02)	0,6 (0,54)	32 (33)	- (44)	7
RT-CdS+ HT-CdTe	7,1 (6,57)	-18,8 (-18,01)	0,65 (0,63)	58 (58)	- (11)	9
300 °C+ TT-CdTe	7,8 (5,04)	-19,1 (-16,62)	0,8 (0,69)	51 (39)	22 (19)	8
300 °C+ HT-CdTe	10,4 (8,47)	-20,9 (-19,43)	0,77 (0,73)	65 (58)	8 (8)	8

schnitt 3.1.5 genauer erläutert, der Rückkontakt prozessiert. Dargestellt sind jeweils nur die besten Solarzellen einer Probe. Die extrahierten Kenngrößen der einzelnen Solarzellen sind in Tabelle 4.2 aufgelistet, zusammen mit den jeweiligen Mittelwerten.

Die *J-U*-Kennlinien zeigen deutlich, dass die Zelle mit den höchsten eingesetzten Temperaturen (300 °C-CdS, HT-CdTe) die besten Eigenschaften bei den Kenngrößen besitzt. Sowohl die Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$  als auch der Füllfaktor  $FF$  weisen die besten Werte mit  $-20,9 \text{ mA}/\text{cm}^2$  und 65 % auf. Die offene Klemmspannung  $U_{OC}$  ist mit 0,77V ebenfalls nah am besten Wert von 0,8V. Insgesamt führt das zu dem höchsten Wirkungsgrad von 10,4 %, im Vergleich zu den anderen hier dargestellten Zellen. Der schlechteste Wert mit 1,6 % trat bei den Parametern RT-CdS und TT-CdTe auf. Dieser verhältnismäßig niedrige Wert muss nicht repräsentativ für alle Zellen der Kombination RT-CdS + TT-CdTe sein, da durchaus auch nicht funktionsfähige Solarzellen trotz großer Sorgfalt bei der Herstellung auftreten können. Trotzdem wird davon ausgegangen, dass die Zellen wahrscheinlich den geringsten Wirkungsgrad aufweisen, da im Mittel dieser niedrige Wirkungsgrad bestätigt wird. Bei den Mittelwerten zeigt sich die gleiche Tendenz wie bei den jeweils besten Zellen. Mit steigenden CdS- und CdTe-Abscheidetemperaturen verbessern sich alle Kennwerte. Unter Berücksichtigung vorangegangener Ergebnisse aus den Kapiteln 4.1, 4.3.1 und 4.4.1



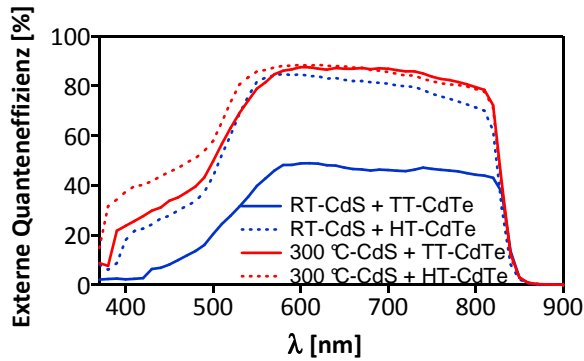
---

lassen sich mögliche Ursachen für die Unterschiede finden.

Betrachtet man zum einen die CdS-Substrattemperatur, so ist die Transmission bei höheren Substrattemperaturen trotz gleicher Schichtdicke leicht verbessert und die Absorptionskante zu kleineren Wellenlängen verschoben (siehe Kapitel 4.1, Abbildungen 4.4 und 4.5). Der Grund dafür könnte der Abbau von Defekten in der Bandlücke sein. Der selbe Grund könnte auch für die vermeintlich höhere Dotierung mit zunehmender Temperatur ursächlich sein. Durch die Reduzierung der Defekte bzw. möglicher Störstellenniveaus innerhalb der Bandlücke könnte die Kompensation der n-Dotierung verringert oder aufgehoben werden. Darüber hinaus ist in Abbildung 4.19 auch schon rein optisch eine hellere und damit transparentere Schicht bei Proben mit  $T_{\text{sub}} = 300^\circ\text{C}$  zu sehen, was in Summe die im Vergleich zu RT-Schichten höheren Stromdichten erklären könnte. Die Stromdichten verbessern sich mit steigender CdTe-Substrattemperatur ebenfalls, was auf eine bessere Durchmischung an der Grenzfläche liegen könnte. Eine Bestätigung der Verschiebung der Absorptionskante aus Transmissionsmessungen (Abb. 4.18d) ist anhand der EQE-Daten nicht möglich.

Bei  $U_{OC}$  verhält es sich ähnlich, hier weisen ebenfalls die CdS-Schichten bei  $300^\circ\text{C}$  Substrattemperatur einen höheren Wert auf. Ein signifikanter Einfluss der CdTe-Substrattemperatur auf die offene Klemmspannung ist nicht zu erkennen, da die Werte sich kaum unterscheiden ( $0,6\text{ V}$  vs.  $0,65\text{ V}$  bzw.  $0,8\text{ V}$  vs.  $0,77\text{ V}$ ). Hier hat die CdS-Abscheidetemperatur einen größeren Einfluss. Der Grund könnte eine höhere Dotierung des CdS sein, so dass ein größeres  $U_{OC}$  möglich wäre. Die vermeintliche Reduzierung von  $E_F - E_{VBM}$  nach einem Tempersschritt (Abb. 4.21b) könnte lediglich eine Bandverbiegung an der Oberfläche sein. Bei dem Füllfaktor  $FF$  scheint der Einfluss der CdTe-Abscheidetemperatur größer zu sein, da jeweils deutliche Verbesserungen durch die HT-Abscheidung erzielt wurden. Dies könnte auf die verbesserte Kristallinität der HT-CdTe Schichten in Kombination mit der geringeren [111]-Textur zurückzuführen sein, wie sie in der Arbeit von Schaffner diskutiert wird [121]. Anhand von XRD- und REM-Aufnahmen wurden die Unterschiede hervorgehoben. TT-Schichten haben vor der Aktivierung eine ausgeprägte [111]-Textur mit stängelförmigen Kristallen, während HT-Schichten eine Vorzugsorientierung in [400]-Richtung bis hin zu einer statistischen Orientierung und globulare Körner aufweisen. Nach der Aktivierung weisen TT- und HT-Schichten eine geringe [400]-Vorzugsorientierung auf, aber durch die starke Umorientierung bei TT-CdTe entstehen viele Poren und Löcher, was vermehrt zu Kurzschlüssen führen könnte [121]. Eine weitere Auffälligkeit ist der erhöhte Serienwiderstand bei den TT-CdTe-Schichten. Wie auch bei der Stromdichte könnte eine bessere Durchmischung an der Grenzfläche für die verbesserte  $R_s$ -Werte ursächlich sein.

Um weitere Rückschlüsse auf den Einfluss der Substrattemperatur machen können, wurden externe Quanteneffizienzmessungen (EQE-Messungen) an den entsprechenden Proben durchgeführt. Diese sind in Abbildung 4.26 dargestellt.



**Abbildung 4.26:** Externe Quanteneffizienzmessungen der Solarzellen mit kathodenzerstäubten CdS-Schichten bei unterschiedlichen Substrattemperaturen und einer Schichtdicke von 100 nm. CSS-CdTe mit einer Dicke um 5 µm wurde jeweils bei TT und HT mit einer Rate von 2,5 µm/ min aufgebracht. Die Aktivierung erfolgte für TT-Zellen bei 400 °C und 30 min, für HT-Zellen bei 380 °C und 25 min.

**Tabelle 4.3.:** Vergleich der Stromdichten  $J_{SC}$  berechnet aus  $J$ - $U$ -Kennlinien (aus Abbildung 4.25) und EQE-Messungen (aus Abbildung 4.26).

Probe	$J_{SC}$ [mA/cm <sup>2</sup> ] aus		
	$J$ - $U$ -Messungen	EQE-Messungen	Delta
RT-CdS + TT-CdTe	-8,2	-10,6	2,4
RT-CdS + HT-CdTe	-18,8	-18,9	0,1
300 °C-CdS + TT-CdTe	-19,1	-20,3	1,2
300 °C-CdS + HT-CdTe	-20,9	-21,4	0,5

Ähnlich zu den Transmissionsmessungen ist auch für die EQE-Messungen eine Kante bei Wellenlängen um 500 nm zu sehen, die auf die Bandlücke des CdS zurückgeführt werden kann. Der abrupte Einbruch bei 850 nm erklärt sich durch die Bandlücke des CdTe ( $\sim 1,5$  eV), wie es auch von anderen Autoren diskutiert wurde [205–208]. Bei Energien kleiner als die Bandlücke werden keine Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband angeregt und somit keine Ladungsträger generiert, die zur Stromerzeugung beitragen können. Aus den EQE-Daten kann mithilfe von Formel 3.17 die Stromdichte  $J_{SC}$  berechnet werden und somit eine Überprüfung der Werte für  $J_{SC}$  aus den  $J$ - $U$ -Kennlinien durchgeführt werden. Die Werte sind in Tabelle 4.3 aufgelistet. Die in der Tendenz etwas höheren Werte für die EQE-Messungen können durch den stärker fokussierten Lichtstrahl erklärt werden. Die gemessene Fläche bei den EQE-Messungen (Durchmesser  $\sim 2$  mm) ist immer identisch auf den Proben und hängt im Gegensatz zu den  $J$ - $U$ -Messungen nicht vom mechanischen Kratzen ab. Bei den  $J$ - $U$ -Messungen wird auf Grundlage einer vorgegebenen Fläche der  $J_{SC}$ -Wert bestimmt. Insgesamt und in der Tendenz stimmen die Werte jedoch mit einem Unterschied von maximal 2,4 mA/cm<sup>2</sup> relativ gut überein.

Das schlechte Abschneiden bei den  $J$ - $U$ -Kennlinien für die Probe mit RT-CdS und TT-CdTe ist auch hier bei den EQE-Messungen zu sehen. Die Quanteneffizienz liegt im Vergleich zu den anderen Proben bei wesentlich geringeren Werten. Beim Vergleich der CdS-Abscheidetemperaturen weisen die bei 300 °C abgeschiedenen Proben über den gesamten Messbereich eine höhere Quanteneffizienz auf und bestätigen somit die Ergebnisse aus den  $J$ - $U$ -Messungen. Trotz der nominell gleichen Schichtdicke der CdS-Schichten beruht die

---

bessere Effizienz für Wellenlängen  $< 500$  nm auf der verbesserten Transmission durch den Abbau möglicher Defekte (wie bereits vorher bei den  $J$ - $U$ -Kennlinien beschrieben). Des weiteren tritt auch eine Erhöhung der  $EQE$  bei Wellenlängen zwischen 500 nm und 850 nm bei den 300 °C-Proben auf. Als mögliche Ursache ist eine verbesserte Grenzfläche oder ein verbessertes CdTe auf dem 300 °C-CdS vorstellbar, welches aufgrund einer verringerten Anzahl an Defekten im CdS selbst eine geringere Defektdichte aufweist und somit weniger Rekombinationszentren, wie Zwillingskorgrenzen, Stapelfehler oder Versetzungen, für Ladungsträger vorhanden sind.

Ein weiterer Unterschied tritt im Bereich zwischen 500 nm bis ca. 580 nm auf. Hier weisen die HT-CdTe-Schichten eine höhere  $EQE$  mit einem steileren Anstieg auf. Gemäß Birkmire et al. [209] ist dies ein Hinweis auf die Stärke der Durchmischung der Materialien an der CdS-CdTe-Grenzfläche. Gegenüber größeren Körnern fanden die Autoren bei kleineren Körnern eine vermehrte Diffusion von Schwefel in CdTe und Tellur in CdS, was zu einem Abflachen des  $EQE$ -Signals bei 500 nm und einer Verschiebung der maximalen Effizienz zu höheren Wellenlängen führte. Das komplette Umorientieren der Körner der TT-Schichten nach der Aktivierung, wie es in der Arbeit von J. Schaffner [121] anhand von REM-Querschnittsaufnahmen gezeigt wurde, könnte eine verstärkte Interdiffusion ermöglichen und somit eine Erklärung für den flacheren Anstieg der TT-Zellen bei 520 nm sein. Das Vorhandensein einer  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Interdiffusionsschicht nach dem Aktivierungsschritt wird sehr häufig in der Literatur beschrieben [38, 73–79]. Eine bessere Durchmischung würde auch zwangsläufig zu einem vermehrten Verbrauch des CdS führen, damit zu einer Reduktion der CdS-Schichtdicke und schliesslich zu einer Erhöhung der  $EQE$  bei Wellenlängen unterhalb von 500 nm. Dies wird aber für diese hier diskutierten Zellen ausgeschlossen, da die Unterschiede zwischen TT und HT-Zellen bei CSS-Zellen wesentlich geringer ausfielen [121]. Eine Abhängigkeit der Bandlücke des CdTe von der Art der Aktivierung (TT oder HT) trat hingegen nicht auf. Ebenso wenig konnte eine Absorption bei Wellenlängen größer 850 nm gefunden werden, die auf eine kleinere Bandlücke (bowing Parameter) durch die Mischphasen hindeuten würde.

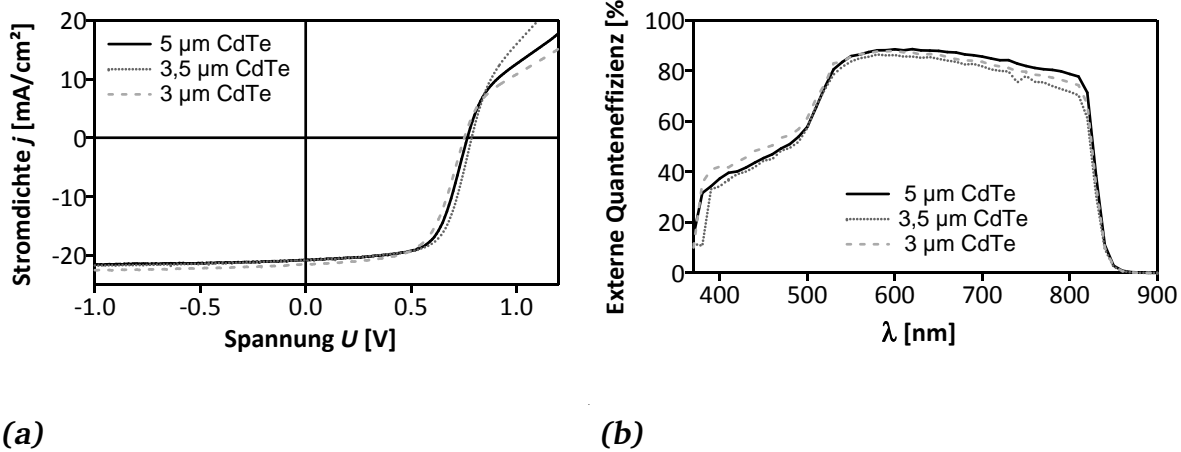
Als Schlussfolgerung aus diesen Erkenntnissen wurden weitere Abhängigkeiten des Wirkungsgrades nur noch an HT-Zellen untersucht.

---

### Variation der CdTe-Schichtdicke

---

Als nächster konsequenter Schritt sollte die Schichtdicke des CdTe-Absorbers reduziert werden. Da mithilfe der Kathodenzerstäubung dichte und glatte CdS-Schichten, mit Schichtdicken um 100 nm, hergestellt werden konnten, sollte auch eine Verringerung der CdTe-Schichtdicke ohne Einbußen im Wirkungsgrad möglich sein. Ein Vergleich zwischen der



**Abbildung 4.27.:** a) Stromdichte-Spannungs-Kennlinien von gesputterten CdS-Schichten mit unterschiedlichen CdTe-Schichtdicken. b) zeigt die zugehörigen externen Quanteneffizienzmessungen mit den daraus berechneten Stromdichten. Die zugehörigen Kenngrößen sind Tabelle 4.4 angegeben. Die CdS-Schichtdicke betrug jeweils  $100 \text{ nm}$ . Die Rate für die CdTe-Schichten wurde auf  $2,5 \mu\text{m/min}$  eingestellt, wobei jeweils die Zeit für eine Probe angepasst wurde. Die Aktivierung mit  $\text{CdCl}_2$  erfolgte für  $25 \text{ min}$  bei  $380^\circ\text{C}$  und mittels Ätzen und Sputtern des Gold-Rückkontaktes wurden die Solarzellen vervollständigt.

**Tabelle 4.4.:** Kenngrößen von Solarzellen mit unterschiedlichen CdTe-Schichtdicken aus Abbildung 4.27a und 4.27b.

$d_{\text{CdTe}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\eta$ [%]	$J_{\text{SC}, J-U}$ [ $\text{mA/cm}^2$ ]	$J_{\text{SC}, \text{EQE}}$ [ $\text{mA/cm}^2$ ]	$U_{\text{OC}}$ [V]	$FF$ [%]	Anzahl funkt. Zellen pro Probe
5	10,4 (8,47)	-20,9 (-19,48)	-21,4	0,77 (0,73)	65 (59)	8
3,5	10,9 (8,53)	-20,8 (-20,72)	-20,4	0,79 (0,72)	66 (55)	7
3	10,0 (8,81)	-21,5 (-20,74)	-21,2	0,75 (0,73)	62 (58)	8

Standardschichtdicke des CdTe von  $5 \mu\text{m}$  und den Dicken  $3,5 \mu\text{m}$  und  $3 \mu\text{m}$  ist in Abbildung 4.27 dargestellt. Für alle Zellen wurde  $100 \text{ nm}$  dickes CdS verwendet. Die Rate während der CdTe-Abscheidung betrug jeweils  $2,5 \mu\text{m/min}$ . Die Aktivierung mittels  $\text{CdCl}_2$  erfolgte für  $25 \text{ min}$  bei  $380^\circ\text{C}$ . Mittels Ätzen und Sputtern des Gold-Rückkontaktes wurden die Solarzellen komplettiert. In Tabelle 4.4 sind die einzelnen Kenngrößen aufgeführt, wobei die  $J_{\text{SC}}$ -Werte aus den EQE-Messungen mit aufgeführt sind. Zusätzlich sind noch die Mittelwerte der funktionierenden Solarzellen angegeben.

Im Wesentlichen unterscheiden sich die Kenngrößen sowie Wirkungsgrade der Zellen, aufgelistet in Tabelle 4.4, nicht voneinander. Die Stromdichte  $J_{\text{SC}}$  ist mit Werten um die  $-21 \text{ mA/cm}^2$  bei allen Zellen ähnlich. Als Ursache für den höheren Wert bei der Zelle mit  $3 \mu\text{m}$  Schichtdicke könnte eine falsche Flächenannahme bei der Berechnung der Stromdichte in Frage kommen. Generell sollte jedoch auch berücksichtigt werden, dass die Menge an  $\text{CdCl}_2$  einen Einfluss auf den Konsum von CdS bei der Aktivierung haben kann [74]. Paulson et al. beobachteten, dass eine Erhöhung der  $\text{CdCl}_2$ -Menge zu einem vermehrten

---

Aufbrauchen der CdS-Schicht führte. Die  $\text{CdCl}_2$ -Menge konnte nie exakt reproduzierbar auf die Proben aufgebracht werden, weshalb durchaus unterschiedliche CdS-Schichtdicken nach der Aktivierung resultieren können und damit auch unterschiedliche Stromdichten. Die berechneten Stromdichten aus den Quanteneffizienzmessungen (Abb. 4.27b) bestätigen prinzipiell den Eindruck der Stromdichten aus den  $J$ - $U$ -Messungen. Die größte Differenz liegt bei  $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ . Hier zeigt sich, dass im Absorptionsbereich des CdS die Ausbeute im Rahmen der Messgenauigkeit identisch ist. Die etwas kleinere Stromdichte bei der Probe mit  $3,5 \mu\text{m}$  CdTe ergibt sich aus der schlechteren Quanteneffizienz des CdTe. Prinzipiell scheint eine CdTe-Schichtdickenreduktion die maximale CdTe-Quantenausbeute nur geringfügig zu verschlechtern.  $R_s$  ist bei allen Proben gleich und liegt im Mittel bei  $8 \Omega/\text{cm}^2$ . Eine Schichtdickenreduktion hat hingegen auf die  $U_{OC}$ -Werte keinen Einfluss; hier streuen die Werte um  $0,77 \text{ V}$ . Lediglich eine geringe Veränderung des Füllfaktors  $FF$  lässt sich erkennen. Der Wert reduziert sich mit abnehmender Dicke von anfangs  $65 \%$  auf knapp  $62 \%$ . Ähnliches beobachteten auch McCandless et al. [23], die allerdings eine Reduktion der Schichtdicke von  $4 \mu\text{m}$  auf  $1 \mu\text{m}$  CdTe vornahmen. Deren Wirkungsgrad reduzierte sich aufgrund einer Abnahme von  $U_{OC}$  und  $FF$ , der Strom blieb dagegen unbeeinflusst. Als Erklärung führten die Autoren einen höheren Serienwiderstand und Sperrsättigungsstrom  $J_0$  sowie eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für Kurzschlüsse an. Ein entsprechend starker Einfluss auf den Wirkungsgrad ist hier nicht zu erkennen, was auch an der dickeren CdTe-Schicht liegen könnte. Es soll auch noch erwähnt werden, dass keine Anpassung der Aktivierung oder der Ätz-Zeiten vorgenommen wurde, was bei einer weiteren Reduzierung der Schichtdicke unabdingbar wäre. Für dünneres CdTe steigt die Gefahr für Kurzschlüsse. Außerdem wirken sich Inhomogenitäten bei der Abscheidung und Schwankungen während der Prozessierung wesentlich gravierender aus. An dieser Stelle soll hervorgehoben werden, dass eine Reduzierung der CdTe-Dicke ohne Modifikation der Prozessabläufe einfach erreicht werden konnte und somit auch das Potential der Kathodenzerstäubung in dieser Angelegenheit demonstriert werden konnte.

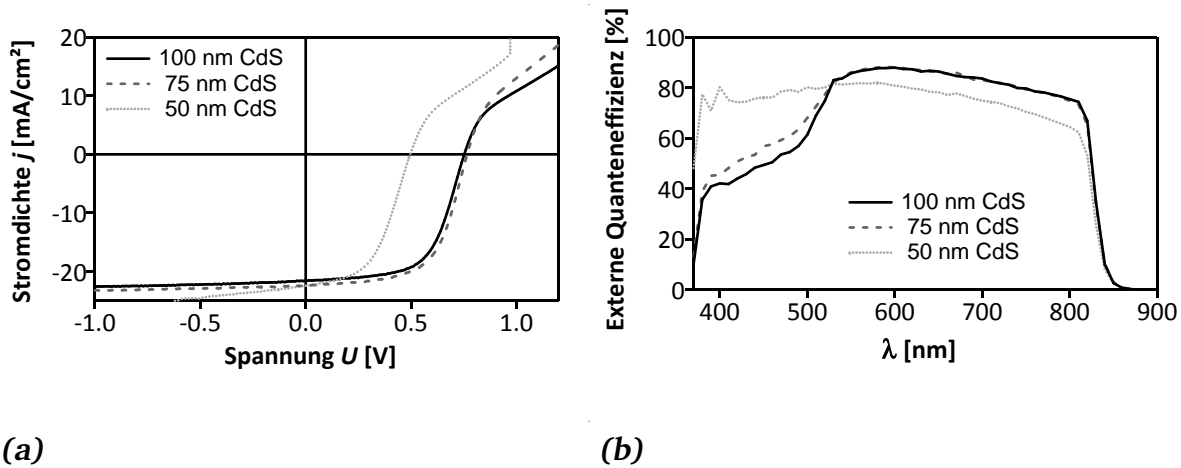
Eine weitere Reduzierung der CdTe-Schichtdicke sollte aber durchaus im Bereich des Möglichen sein, da in der Literatur von Absorberschichtdicken um  $2 \mu\text{m}$  und geringer mit Wirkungsgraden von mindestens  $9 \%$  berichtet wird [21, 23, 51].

Eine derart problemlose Reduzierung der CdTe-Schichtdicke auf CSS-CdS-Schichten war nicht so einfach realisierbar. Hier brachen die Wirkungsgrade der Zellen massiv ein bzw. es traten vermehrt Kurzschlüsse auf. Nur mithilfe von CdTe-Doppelschichten, mit einer Gesamtschichtdicke von  $1,5 \mu\text{m}$ , konnten hinreichend gute Wirkungsgrade von  $12,9 \%$  erreicht werden [210].

## Variation der CdS-Schichtdicke

Wie schon in Kapitel 2.1.1 beschrieben, absorbiert die CdS-Schicht Licht und reduziert damit den maximal möglichen Photostrom. Dieser kann sich um bis zu  $5 \text{ mA/cm}^2$  zwischen dicken und dünnen Schichten unterscheiden [19]. Analog zu den vorherigen Experimenten wurden wieder die selben Standardeinstellungen verwendet. Da mit den  $3 \mu\text{m}$ -Solarzellen gute Wirkungsgrade erreicht wurden, ist an diesen  $3 \mu\text{m}$  dicken CdTe-Schichten festgehalten worden. Die Aktivierung erfolgte für 25 min bei  $380^\circ\text{C}$ , der Rückkontakt bestand aus Ätzen und einer gesputterten Goldschicht.

Abbildung 4.28a zeigt die Abhängigkeit der  $J$ - $U$ -Kennlinien und  $\eta$  von der CdS-Schichtdicke, die dazugehörigen EQE-Messungen sind in Abbildung 4.28b dargestellt. Die Kenngrößen der besten Solarzellen und deren Mittelwerte sind in Tabelle 4.5 angegeben.



**Abbildung 4.28.:** a)  $J$ - $U$ -Kennlinien in Abhängigkeit der CdS-Schichtdicke. b) zeigt die zugehörigen EQE-Messungen. Die einzelnen Kenngrößen der Zellen sind in Tabelle 4.5 mit den Mittelwerten angegeben. Die Dicke der CdTe-Schichten betrug um die  $3 \mu\text{m}$ . Die Aktivierung erfolgte 25 min bei  $380^\circ\text{C}$ . Vervollständigt wurden die Solarzellen mit einem NP-Ätzschritt und einem Gold-Rückkontakt.

**Tabelle 4.5.:** Kenngrößen von Solarzellen mit unterschiedlichen CdS-Schichtdicken aus Abbildung 4.28a und 4.28b.

$d_{\text{CdS}}$ [nm]	$\eta$ [%]	$J_{\text{SC}, J-U}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$J_{\text{SC}, \text{EQE}}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$U_{\text{OC}}$ [V]	$FF$ [%]	Anzahl funkt. Zellen pro Probe
100	10,0 (8,81)	-21,5 (-20,7)	-21,2	0,75 (0,73)	62 (58)	8
75	10,52 (4,97)	-22,4 (-21,81)	-21,6	0,766 (0,51)	61 (41)	5
50	5,59 (4,17)	-22,4 (-22,22)	-21,4	0,495 (0,45)	50 (40)	3

Nach einer Reduktion der Schichtdicke von 100 nm auf 75 nm steigt die Stromdichte  $J_{\text{SC}}$  zunächst an, bleibt dann aber bei einem Wert von  $22,4 \text{ mA/cm}^2$  trotz weiterer Reduktion der Schichtdicke stehen. Anhand der EQE-Messungen (Abb. 4.28b) ist der Zugewinn der



---

Stromdichte gut zu erkennen. Für Wellenlängen  $< 520$  nm ist die Quanteneffizienz gegenüber der dickeren Zelle erhöht. Die Ausbeute steigt sogar noch weiter bei der dünnsten Zelle in diesem Wellenlängenbereich, allerdings fällt die Ausbeute für Wellenlängen zwischen 520 nm und 820 nm, also für den CdTe-Absorber, geringer aus. Während  $U_{OC}$  und  $FF$  beim ersten Reduzierschritt noch auf dem Ausgangsniveau verbleiben, brechen beide Kenngrößen nach dem zweiten Schritt massiv ein, was letztlich auch zur Abnahme von  $\eta$  führt (siehe Abb. 4.28a). Ähnliche Beobachtungen wurden auch in der Literatur gemacht. Ab einer CdS-Schichtdicke von etwa 100 nm führt eine weitere Reduzierung zu einer Abnahme von  $\eta$  [19–21, 23]. Entsprechend zu den hier gezeigten Zellen ist vor allem die Abnahme von  $U_{OC}$  und  $FF$ , bei gleich bleibendem  $J_{SC}$ , für den Einbruch des Wirkungsgrades verantwortlich. Bei Granata et al. [19] zeigte sich ebenfalls, dass eine kritische Schichtdicke bei ca. 50 nm erreicht ist.

Als Ursache können verschiedene Gründe angebracht werden. Zum einen könnte das Aufbrauchen des CdS während der Aktivierung eine Erklärung liefern. Zum anderen könnte sich aber auch die Kristallinität des CdTe verschlechtern, wie von Nakamura et al. [21] beschrieben. Diese Möglichkeit würde auch durch die *EQE*-Messungen in Abb. 4.28b untermauert. Die reduzierte Ausbeute zwischen 520 nm und 820 nm und der Unterschied um die CdTe-Absorptionskante ( $\lambda \sim 850$  nm) könnte den Kristallinitätsverlust und damit eine erhöhte Rekombinationswahrscheinlichkeit für Ladungsträger im Material selbst erklären. Ein weiteres Problem stellt nicht nur der Leistungsverlust der Solarzelle dar, sondern auch deren Stabilitätsverlust mit sinkender CdS-Schichtdicke. Wie bei Albin et al. [202] berichtet, ist auch für die hier untersuchten Zellen ein vermehrtes Auftreten von Kurzschlüssen auszumachen. Während bei einer Dicke von 100 nm nur eine Solarzelle von neun ausfiel, stieg die Zahl der Kurzschlüsse bei 75 nm auf vier und für 50 nm sogar auf sechs. Außerdem war nur jeweils eine Zelle mit dem angegebenen Wirkungsgrad vorhanden, wohingegen bei 100 nm noch weitere fünf Zellen mindestens ein  $\eta$  von 9,3 % aufwiesen. Dies spiegelt sich auch in den Mittelwerten wieder. Für die dünnen Schichten weicht der Mittelwert stark von dem der besten Solarzelle ab.

Auch an dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass keine explizite Optimierung der Folgeschritte nach der Abscheidung vorgenommen worden ist. Vielmehr sollen auch diese Ergebnisse das Potential hervorheben, welche gesputterte CdS-Schichten im Vergleich zu CSS-Schichten haben könnten.

Ob die Langzeitstabilität durch diese Reduktion der CdS-Schichtdicke negativ beeinflusst wird, wie von Albin et al. berichtet [202], wurde nicht untersucht.

---

## 4.6 Zusammenfassung

---

---

### Optische, morphologische, elektronische und strukturelle Eigenschaften

---

Unter Verwendung diverser Analysemethoden (PES, XRD, REM, AFM und Transmissionsmessungen) sollte in den vorangegangenen Kapiteln ein umfassendes Bild gesputterter CdS-Schichten hinsichtlich optischer, morphologischer, elektronischer und struktureller Eigenschaften erstellt werden. Dabei wurde meist ein Vergleich zum Standardabscheidungsprozess (CSS) gezogen und vor allem die Temperaturabhängigkeit untersucht. Um Korrelationen zu elektronischen Leistungsparametern wie  $j_{SC}$ ,  $U_{OC}$ ,  $FF$  und schliesslich  $\eta$  zu erhalten, wurden komplette Solarzellen hergestellt. Dafür wurde auf kathodenzerstäubte CdS-Schichten, ohne das Vakuum zu brechen, CdTe mittels der CSS-Methode aufgebracht. Die  $CdCl_2$ -Aktivierung erfolgte an Atmosphäre, in der Regel zwischen 380 °C und 400 °C für ca. 25 min. Anschließend wurde die Oberfläche des CdTe angeätzt (NP-Ätze) und mit Gold als Rückkontakt zu einer Zelle vervollständigt.

Zunächst sollen die Ergebnisse einzeln dargestellt werden. In einer abschließenden Diskussion sollen die Ergebnisse dann in Bezug zueinander gesetzt werden.

Anhand von Transmissionsmessungen konnte festgestellt werden, dass kathodenzerstäubte CdS-Schichten im Bereich der Absorptionskante von CdS ( $\lambda \sim 500$  nm) immer einen geringeren Anstieg als CSS-Vergleichsschichten aufwiesen. Die Ursache für die vermehrte Absorption wird auf Defekte in der Bandlücke des gesputterten Materials zurückgeführt, die sich durch die im Vergleich niedrigere Abscheidetemperatur (Sputtern:  $T_{sub} < 300$  °C, CSS:  $T_{sub} = 520$  °C) oder dem höheren Energieeintrag (Ionenbeschuss) während der Deposition erklären lassen. Die Farben der entsprechenden Proben bestätigten diesen Eindruck. Durch eine zunehmende Abscheidetemperatur konnten diese Defizite aber abgeschwächt werden. Es zeigte sich weiterhin eine Verschiebung hin zu kleineren Wellenlängen, was ebenfalls positiv für den Einsatz in Solarzellen zu werten ist, da mehr Licht absorbiert wird.

Aus REM-Querschnittsaufnahmen konnte ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Abscheidemethoden gefunden werden. Da der Energieeintrag höher und die an der Oberfläche ankommenden Teilchen beim Sputterprozess gerichteter auftreten, entstanden eher stängelkristalline Körner, wohingegen sich bei der CSS-Methode globulare Körner formten. Allerdings schien die Haftung der gesputterten Schichten auf dem TCO nicht optimal zu sein, da des Öfteren ein Abplatzen der kathodenzerstäubten Schichten beobachtet werden konnte. Bei CSS-Schichten war dies nicht der Fall.

Positiv wirkt sich das Sputtern auf die Geschlossenheit der Schichten aus. Es konnten auch



---

bei 70 nm dünnen Schichten keine Löcher oder sogenannte „pin-holes“ gefunden werden, was essentiell für gute Solarzellen bzw. hohe Wirkungsgrade ist.

Weiterhin zeigte sich ein Kornwachstum mit zunehmender Substrattemperatur.

Die RMS-Rauigkeit gesputterter Schichten lag teilweise unter denen des Substrats, wie aus AFM-Messungen ermittelt werden konnte. Offenbar werden durch das Kathodenzerstäuben die Unregelmäßigkeiten des Substrates ( $\text{RMS}_{\text{Substrat}} \sim 12 \text{ nm}$ ) ausgeglichen werden können. Dementsprechend wiesen gesputterte Schichten auch eine geringere Rauigkeit als CSS-Schichten auf, was sich wiederum positiv auf die Prozessierung von Solarzellen auswirken sollte. Eine Abhängigkeit der Rauigkeit von der Depositionstemperatur konnte nicht festgestellt werden.

Aus PES-Messungen wurde ein Cadmium-Überschuss an der Oberfläche von gesputterten Proben festgestellt. Dieser nahm mit steigender Substrattemperatur ab, erreichte jedoch nie Werte von CSS-Schichten. Als mögliche Ursache dieses Überschusses, gerade bei niedrigen Substrattemperaturen (RT, 100 °C), könnte das Vorhandensein von CdO in Betracht gezogen werden. Mit zunehmender Abscheidetemperatur erhöhte sich der Abstand  $E_F - E_{\text{VBM}}$  von 2,0 eV auf 2,3 eV, was generell positiv für den Wirkungsgrad sein sollte, da ein höheres  $U_{\text{OC}}$  erreicht werden könnte.

Die gesputterten CdS-Schichten lagen eher in der hexagonalen Wurtzitmodifikation als in der kubischen Zinkblendestruktur vor, wie anhand von XRD-Messungen bestimmt werden konnte. Obwohl beide Strukturen nahezu identische Reflexlagen aufweisen, konnten eindeutig hexagonale Reflexe identifiziert werden, wohingegen ausschließlich kubische Reflexlagen nicht gefunden wurden. Bei dünnen Schichten ergibt sich außerdem die Schwierigkeit, Reflexe des Substrates und der eigentlichen Schicht zu trennen, weshalb auch Schichten mit Dicken um  $1 \mu\text{m}$  untersucht wurden. Bei diesen dicken CdS-Schichten ergab eine Texurkoeffizientenbestimmung eine Vorzugsorientierung in  $[0002]$ -Richtung und deren höhere Ordnung. CSS-Schichten weisen dagegen eine geringere Textur in  $[10\bar{1}4]$ -Richtung auf.

Werden die einzelnen Beobachtungen in Bezug zueinander gesetzt, ergibt sich folgendes Gesamtbild:

Der Cadmium Überschuss (aus den PES-Messungen) könnte für die schlechte Haftung der gesputterten Schichten auf den TCO-Substraten verantwortlich sein.

Für die Defekte in der Bandlücke des CdS, die aus Transmissionsmessungen vermutet werden, könnte neben der geringen Substrattemperatur und dem Ionenbeschuss auch zusätzlich dieser Cd-Überschuss ursächlich sein. Daraus bedingt könnten Schwefel-Leerstellen

---

(V<sub>S</sub>), Cadmium auf Zwischengitterplätzen (Cd<sub>i</sub>) oder auch Cadmium auf Schwefelplätzen (Cd<sub>S</sub>) resultieren.

Das kolumnare Wachstum aus den REM-Aufnahmen kann durch die XRD-Messungen bestätigt werden. Das bevorzugte Wachstum in  $\langle 0002 \rangle$  spiegelt sich in den stängelkristallinen Körnern wider.

---

## Prozessstabilität

---

Um mögliche Auswirkungen weiterer Prozessschritte auf gesputterte CdS-Schichten zu untersuchen, wurden die Schichten einem Temperschnitt unterzogen, der dem (unvermeidbaren) CdTe-Abscheideschritt nachempfunden ist. Dabei kamen entweder der Tieftemperatur- ( $T_{\text{Sub, max}} = 340^\circ\text{C}$ ) oder der Hochtemperatur- ( $T_{\text{Sub}} = 520^\circ\text{C}$ ) CdTe-Abscheideschritt zum Einsatz. Es wurden für diese Untersuchungen CdS-Schichten, die bei RT und  $300^\circ\text{C}$  Substrattemperatur abgeschieden wurden, eingesetzt. Weiterhin wurde das CdTe-Wachstum auf gesputterten CdS-Schichten charakterisiert.

Eine entsprechende Temperaturbehandlung verbessert die Transmissionseigenschaften der CdS-Schichten. Es trat vor allem eine Verbesserung für den Wellenlängenbereich kleiner 500 nm auf, die nicht auf eine Reduktion der Schichtdicke zurückgeführt wurde, sondern dem Abbau vorhandener Defekte zugeschrieben wurde. Positiv wurde auch die Absorptionskante des CdS beeinflusst, sie verschob sich zu kleineren Wellenlängen (und damit zu größeren Werten für die Bandlücke). Als weitere Bestätigung für den vorteilhaften Effekt des Temperschnittes ergab sich außerdem auch eine Aufhellung des Farbtons der Schichten.

Der Abstand  $E_F - E_{VBM}$  der bei RT abgeschiedenen CdS-Schichten erhöhte sich von 1,85 eV bei der unbehandelten Probe, über 2,0 eV für die TT behandelte Probe auf 2,15 eV für die HT behandelte Probe. Bei den CdS-Schichten bei  $300^\circ\text{C}$  abgeschieden hingegen verursachte die Temperaturbehandlung eine Absenkung von  $E_F - E_{VBM}$  von anfänglich 2,2 eV auf 2,1 eV für TT und sogar auf 2,05 eV für die HT-Behandlung.

Es zeigte sich aber auch, dass keine Angleichung der Eigenschaften zwischen RT- und  $300^\circ\text{C}$ -Proben durch den nachfolgenden Prozessschritt erreicht werden konnte. Proben bei RT wiesen stets schlechtere Transmissions- und Solarzellen-Effizienzwerte auf.

Das CdTe auf gesputterten CdS-Schichten wuchs kubisch auf, wie aus Röntgendiffraktogrammen geschlossen werden konnte. Darüber hinaus wurde keine ausgeprägte Vorzugsrichtung beobachtet. Im Vergleich zu CSS-Proben lag eine andere Textur vor. CdTe auf CSS-Proben zeigte eine geringe [400]-Textur, während CdTe auf gesputterten CdS-Proben eine

---

minimale [440]-Textur aufwiesen.

Nach der Aktivierung haben die kathodenzerstäubten CdS-Proben eine etwas höhere [440]-Textur, während die CSS-Proben ihre Vorzugsrichtung fast vollständig verloren.

---

## Solarzellen

---

Mithilfe komplett prozessierter Solarzellen sollten mögliche Auswirkungen auf die elektronischen Kenngrößen und den Wirkungsgrad ermittelt werden. Hierfür kamen Stromdichte-Spannungs-Messungen ( $J$ - $U$ ) und externe Quanteneffizienz-Messungen ( $EQE$ ) zum Einsatz. Auch hierfür wurden wieder die beiden Extrema der Substrattemperaturen für die CdS-Abscheidung verwendet, RT und 300 °C.

Es zeigte sich, dass  $\eta$  mit steigender Substrattemperatur zunahm; es verbesserte sich dabei hauptsächlich  $J_{SC}$ . Dabei galt:  $\eta_{T_{Sub},CdS=300^{\circ}C} > \eta_{T_{Sub},CdS=RT}$  und  $\eta_{HT-CdTe} > \eta_{TT-CdTe}$ . Anhand von  $EQE$ -Messungen konnte außerdem festgestellt werden, dass sich die Ausbeute für Wellenlängen kleiner 500 nm verbesserte.

Für die 300 °C-Schichten zeigte sich zudem eine verbesserte Quanteneffizienz für das CdTe, was wiederum die höhere Spannung  $U_{OC}$  aus den  $J$ - $U$ -Kennlinien erklären würde. Als Ursache wird die Abnahme der Defekte in der Bandlücke des CdS angenommen, sowie davon ausgehend eine folglich reduzierte Defektdichte im CdTe bzw. eine bessere (defektarme) Grenzfläche.

Weiterhin konnte auch eine höhere Ausbeute für HT-CdTe Zellen bei Wellenlängen zwischen 500 nm und 580 nm ermittelt werden. Vermutlich tritt bei HT-Zellen eine geringere Durchmischung an der Grenzfläche zwischen CdS und CdTe auf. Bei TT-Zellen hingegen findet ein komplettes Umorientieren der Körner statt, somit ist eine stärkere Interdiffusion möglich. Dies hat eine verringerte Quanteneffizienz in diesem Bereich zur Folge, da durch die kleinere Bandlücke der Mischphasen mehr Licht absorbiert wird.

Trotz der negativen Ergebnisse bzgl. der  $E_F - E_{VBM}$ -Abstände für die 300 °C-Schichten weisen die HT-Zellen einen höheren Wirkungsgrad als TT-Zellen auf. Es scheinen die positiven Einflüsse des Temperschlusses auf die restlichen Eigenschaften zu überwiegen und diesen Makel zu kompensieren.

Die CdTe-Schichtdicke konnte ohne große Adaptionen von standardmäßig 5  $\mu$ m auf 3  $\mu$ m reduziert werden, ohne Einbußen im Wirkungsgrad hinnehmen zu müssen ( $\eta$  im Bereich 10%). Allerdings sollte eine Optimierung bei weiterer Schichtdickenreduktion vorgenommen werden und ggf. ein Ätz-freier Rückkontakt angestrebt werden, da die Gefahr für Kurzschlüsse steigt.

---

Eine Reduktion der CdS-Schichtdicke auf 100 nm (Standard bei CSS: 160 -180 nm) ist ohne weiteres möglich gewesen. Dadurch konnte  $J_{SC}$  vergrößert werden, da weniger Licht im CdS absorbiert wird; die Quanteneffizienz für  $\lambda < 500$  nm stieg.

Bei CdS-Schichtdicken von 75 nm konnte nochmals eine Verbesserung von  $\eta$  erreicht werden, jedoch stieg auch die Zahl der Kurzschlüsse auf einer Probe.

Bei einer Schichtdicke von 50 nm konnten keine Solarzellen mit hohen Wirkungsgraden produziert werden. Zudem funktionierten lediglich drei von neun Zellen.

---

## 5 Thermisch verdampfte CdS-Schichten

Im zweiten Kapitel des Ergebnisabschnittes geht es um CdS-Schichten, die mittels thermischen Verdampfens hergestellt wurden. Das thermische Verdampfen gehört wie die Kathodenzerstäubung zu den physikalischen Gasphasenabscheidemethoden (*engl.*: **Physical Vapor Deposition**, PVD). Neben der Methode der Kathodenzerstäubung (Sputtern) zur alternativen Herstellung von CdS-Pufferschichten wurde auch dieser Ansatz der PVD-Abscheidung im Fachgebiet verfolgt. Mithilfe des thermischen Verdampfens sollte untersucht werden, ob der Wirkungsgrad im Allgemeinen und einzelne Eigenschaften, wie elektrische Kenngrößen ( $j_{SC}$ ,  $U_{OC}$ ,  $FF$ ) oder Schichteigenschaften im Speziellen, verbessert werden können. Im folgenden wird zur Vereinfachung das thermische Verdampfen als PVD-Prozess bezeichnet, obwohl neben der Kathodenzerstäubung auch die CSS-Methode zu den PVD-Abscheidungsverfahren gehören.

In der Literatur konnte bereits das Potenzial des PVD-Prozesses und die Vorteile gegenüber der CSS-Abscheidung gezeigt werden. Neben Wirkungsgraden von 11 % bis 12,5 % von Solarzellen, bei denen nicht nur CdS, sondern auch CdTe mittels Verdampfen im Vakuum abgeschieden wurde, bietet dieser Prozess die Möglichkeit der Abscheidung bei niedrigeren Substrattemperaturen ( $T_{Sub, CdS} = 150^\circ C$ ) [211, 212]. Mittels CSS hingegen werden in der Regel Temperaturen  $> 500^\circ C$  benötigt, um gute Effizienzen zu erzielen [213]. Durch die Vorteile des Verdampfens ergeben sich neue Anwendungsbereiche, wie etwa die Abscheidung auf günstigeren Glassubstraten und Polymeren wie Polyimid, die lediglich Temperaturen bis maximal  $450^\circ C$  standhalten. Hier konnten bereits  $\eta$  von 11,4 % auf flexiblen Substraten erreicht werden [214]. Dadurch werden auch „Rolle-zu-Rolle“-Prozesse in der Fertigung vorstellbar, wie sie von Perrenoud et al. vorgestellt wurden [35, 36]. In Bezug auf dichte CdS-Schichten könnten sich außerdem auch die im Vergleich zum CSS-Prozess geringeren Raten als positiv erweisen. Es wäre auch vorstellbar, dass der CdS-Verbrauch durch die Interdiffusion an der CdS/CdTe-Grenzfläche während der Aktivierung geringer ausfällt und somit dünnere Schichten möglich wären. Der Hintergrund hierzu sind Beobachtungen von Romeo et al. [44], die feststellten, dass Struktur und Morphologie der CdTe-Schicht von der Depositionsmethode und Struktur der CdS-Schicht abhängig sind.

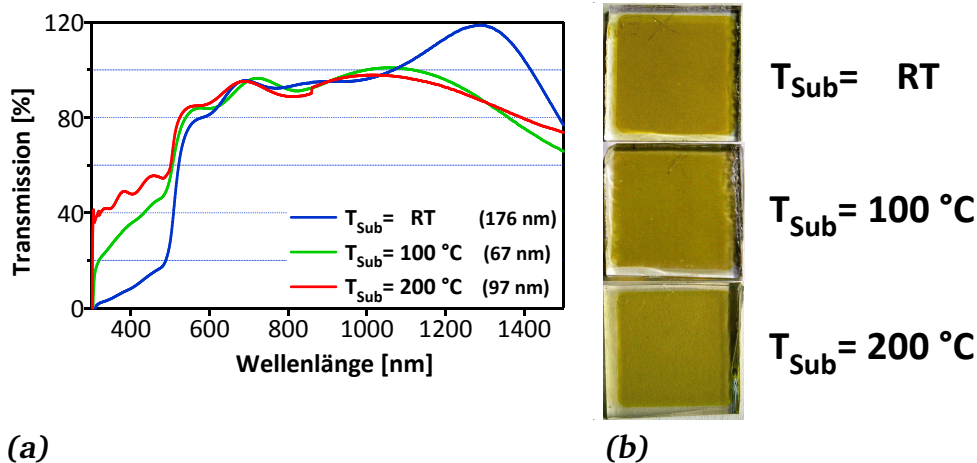
In der vorliegenden Arbeit wurde die Substrattemperatur von RT über  $100^\circ C$  bis  $200^\circ C$  variiert. Bei Temperaturen  $> 200^\circ C$  konnte keine Schicht abgeschieden werden, da das Material vollständig reevaporierte. Neben der Charakterisierung der Substrattemperatur erfolgte auch eine Untersuchung der Abhängigkeit von der Tiegeltemperatur. Um den Einfluss

der Tiegeltemperatur zu untersuchen, wurden CdS-Schichten bei 600 °C, 650 °C und 700 °C abgeschieden. Die Abscheidung der PVD-CdS-Schichten erfolgte auf kommerziellen SnO<sub>2</sub>:F Substraten (TEC15 mit zusätzlichem, intrinsischem Puffer) der Firma „Pilkington“.

## 5.1 Optische Schichteigenschaften

### Einfluss der Substrattemperatur

Eine Gegenüberstellung von PVD-CdS-Schichten bei verschiedenen Substrattemperaturen zeigt Abbildung 5.1a, die zugehörigen Fotografien sind in Abbildung 5.1b dargestellt. Wie auch bei den gesputterten Proben sind nur die Beiträge der CdS-Schichten in den Transmissionsspektren aufgetragen. Die Schichten wurden jeweils bei einer Tiegeltemperatur von 650 °C abgeschieden. Der Abstand zwischen Tiegeloberseite und Probenunterseite betrug bei der RT- und 100 °C-Probe jeweils 150 mm, während bei einer Substrattemperatur von 200 °C der Abstand auf 110 mm verringert werden musste, da sonst die Reevaporation zu stark ausfiel. Als Folge der zeitlichen Schwankungen der Rate, vermutlich aufgrund des Füllstandes, sind die Schichtdicken der einzelnen Schichten unterschiedlich (RT: 176 nm, 100 °C: 67 nm und 200 °C: 97 nm).



**Abbildung 5.1.:** a) Transmission von PVD-CdS-Schichten in Abhängigkeit der Substrattemperatur und b) dazugehörige Fotografien. Der Abstand zwischen Tiegel und Substrat betrug 150 mm bei der RT- und 100 °C-Probe und 110 mm für die 200 °C-Probe. Die Tiegeltemperatur betrug jeweils 650 °C. Gezeigt ist nur der Beitrag der CdS-Schicht.

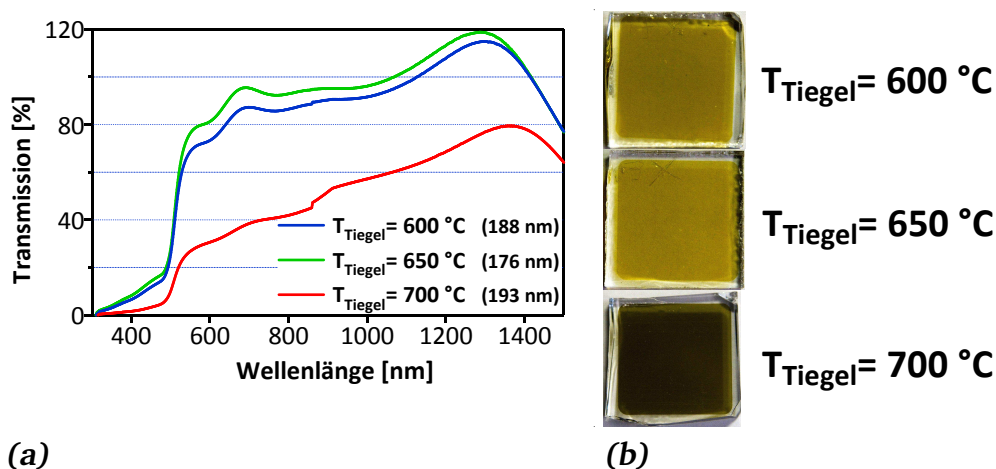
Der für CdS typische Einbruch der Transmission für Wellenlängen kleiner 500 nm aufgrund der Absorption des Lichts oberhalb der Bandlücke ist (wie bei den kathodenzerstäubten CdS-Schichten) gut zu erkennen. Die abweichende Form der Spektren untereinander resultiert wahrscheinlich aus den unterschiedlichen Interferenzverhältnissen der unterschiedlichen Schichtdicken. Die Form der Kurven kann aber auch durch weitere Fakto-

ren beeinflusst werden. Für die Geometrie spielen neben der Dicke auch Homogenität und Rauigkeit der Schichten, sowie das Substrat eine wichtige Rolle. Eine Beeinflussung kann auch durch Unterschiede der Brechungsindizes, Bandlücken oder Extinktionskoeffizienten hervorgerufen werden [215]. Ebenfalls den Interferenzen zugeschrieben werden Transmissionswerte über 100 %.

Wie zu erwarten, weist die CdS-Schicht mit der größten Schichtdicke (RT) die geringste Transmission unterhalb von 500 nm auf. Erstaunlich dagegen sind die höheren Werte für die 200 °C-Probe trotz nominell dickerer CdS-Schicht gegenüber der 100 °C-Probe. Es scheint wie schon bei den kathodenzerstäubten Proben einen positiven Einfluss auf die Transmission mit zunehmender Substrattemperatur zu geben. Vermutlich ist auch hier wieder ein Abbau von Defekten dafür ursächlich. Eine Aussage bzgl. einer vermeintlichen Verschiebung der Bandlücke zu größeren Werten mit steigender Substrattemperatur ist in diesem Fall nicht zweifelsfrei zu machen. Aufgrund der stark variierenden Dicke könnte diese scheinbare Verschiebung auch durch die Schichtdickenreduktion selbst auftreten.

### Einfluss der Tiegeltemperatur

Die Auswirkung der Tiegeltemperatur auf die Transmission von PVD-CdS ist in Abbildung 5.2 gezeigt. Es sind sowohl die Spektren (5.2a) als auch Fotografien (5.2b) der Proben gezeigt. Wie zuvor wurden Werte über 100 % gemessen. Diesmal konnte der Unterschied in den Schichtdicken gering gehalten werden, so dass diese bei  $\text{ca. } 185 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$  lagen. Der Abstand betrug jeweils 150 mm und alle Schichten wurden bei RT abgeschieden, die Raten lassen sich bei 600 °C zu  $\sim 7,5 \text{ nm/min}$ , bei 650 °C zu  $\sim 17,5 \text{ nm/min}$  und bei 700 °C zu  $\sim 65 \text{ nm/min}$  abschätzen.



**Abbildung 5.2.:** Einfluss der Tiegeltemperatur auf das Transmissionsverhalten von PVD-CdS-Schichten, a) zeigt die Spektren und b) die zugehörigen Fotografien der Proben. Der Abstand Quelle-Substrat betrug jeweils 150 mm und die Schichten wurden bei RT abgeschieden.



---

Es fällt sofort auf, dass die Schicht mit der höchsten Tiegeltemperatur die schlechtesten Transmissionswerte aufweist. Dies zeigt sich auch darin, dass der Farbton nicht wie sonst üblich gelb sondern braun ist. Die Spektren der anderen beiden Proben unterscheiden sich nur gering voneinander. Lediglich für Wellenlängen  $> 500\text{ nm}$  liegt die Transmission der  $650^\circ\text{C}$ -Probe etwas höher, was auch an einem helleren Farbton zu erkennen ist. Der geringe Schichtdickenunterschied könnte die geringfügig erhöhte Transmission für Wellenlängen  $< 500\text{ nm}$  erklären.

Die Rate scheint einen großen Einfluss auf die Farbe und das Transmissionsverhalten der PVD-Schichten zu haben. Wird die Rate zu hoch gewählt (erhöhtes Materialangebot an der Oberfläche), in diesem Fall  $65\text{ nm/min}$ , könnten sich vermehrt Defekte im Material bilden, die zu einer verstärkten Absorption in der CdS-Schicht führen und somit schließlich den Wirkungsgrad negativ beeinflussen würden. Auf der anderen Seite werden bei der CSS-Methode ( $\sim 90\text{ nm/min}$ ) mit hohen Raten gute Transmissionswerte erzielt (Vgl. Abb. 4.1). Dies gilt aber nur bei hohen Substrattemperaturen, da hier aufgrund der hohen Kinetik vermutlich weniger Defekte entstehen bzw. besser abgebaut werden.

---

## 5.2 Morphologische Schichteigenschaften

---

Mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie sollen Aufschlüsse über das Wachstumsverhalten der PVD-CdS-Schichten in Abhängigkeit der Substrat- und Tiegeltemperatur erhalten werden. Hierfür werden Oberflächentopographien der Proben aufgenommen und diese hinsichtlich ihrer Kornmorphologie und Geschlossenheit charakterisiert. Weitere Aufschlüsse zur Morphologie der Schichten sollen anhand von AFM-Messungen an den gleichen Proben gemacht werden.

---

### 5.2.1 Rasterelektronenmikroskopie

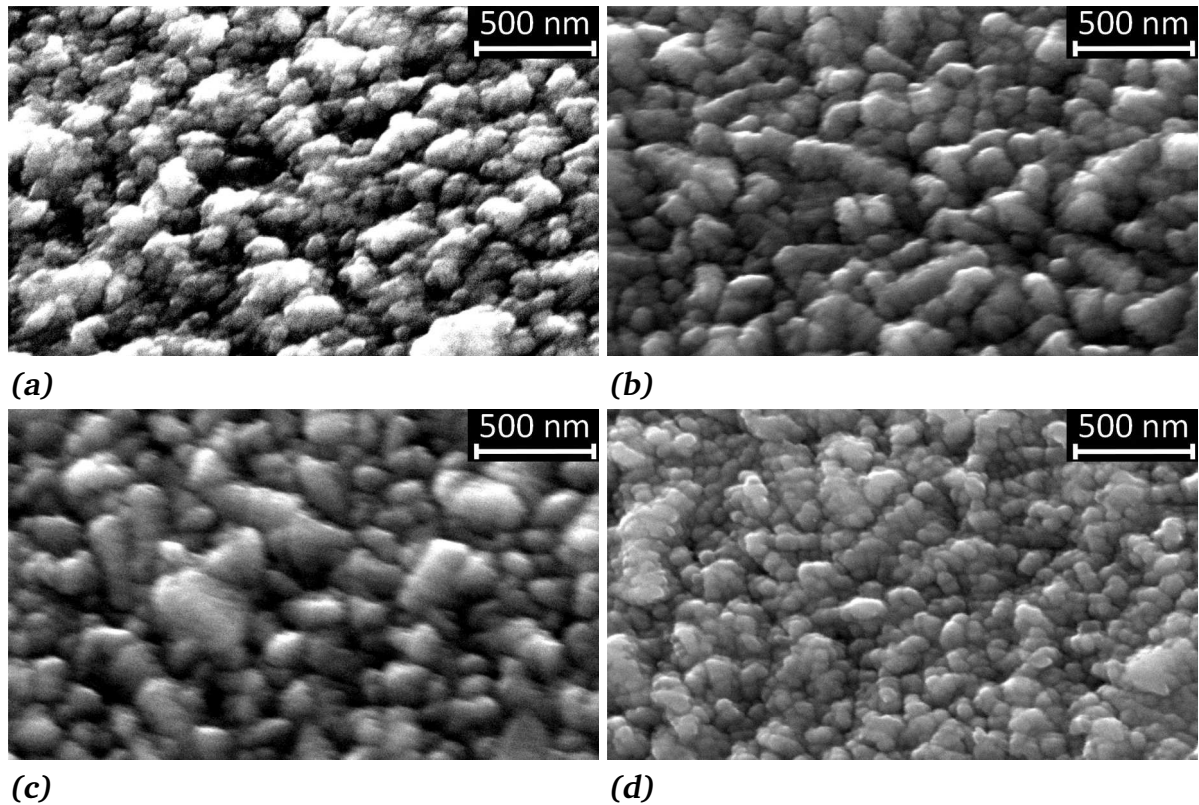
---

---

#### Einfluss der Tiegeltemperatur

---

Es wurden zur Untersuchung des Einflusses der Tiegeltemperatur die Temperaturen  $600^\circ\text{C}$  (Rate  $\sim 8\text{ nm/min}$ ),  $650^\circ\text{C}$  ( $\sim 30\text{ nm/min}$ ),  $675^\circ\text{C}$  ( $\sim 49\text{ nm/min}$ ) und  $715^\circ\text{C}$  ( $\sim 85\text{ nm/min}$ ) verwendet. Der Abstand wurde jeweils auf  $150\text{ mm}$  eingestellt und die Abscheidungen erfolgten alle bei RT. Abbildung 5.3 zeigt die Aufnahmen bei großer Vergrößerung und einem Verkipfungswinkel von  $30^\circ$ , um den Kontrast zu erhöhen. Da kaum Unterschiede bei niedrigeren Vergrößerungen zu erkennen waren, befinden sich diese im Anhang A.6.



**Abbildung 5.3.:** REM-Aufnahmen von PVD-CdS-Schichten und einem Verkippungswinkel von  $30^\circ$ .

a) zeigt die Probe bei  $600^\circ\text{C}$ -Tiegeltemperatur (Rate  $\sim 8\text{ nm/min}$ ),

b) die Probe bei  $650^\circ\text{C}$ -Tiegeltemperatur (Rate  $\sim 30\text{ nm/min}$ ),

c) die Probe bei  $675^\circ\text{C}$ -Tiegeltemperatur (Rate  $\sim 49\text{ nm/min}$ ) und

d) die Probe bei  $715^\circ\text{C}$ -Tiegeltemperatur (Rate  $\sim 85\text{ nm/min}$ ).

Der Abstand Quelle–Substrat betrug jeweils  $150\text{ mm}$  und die Schichten wurden bei RT abgeschieden. Die Schichtdicken wiesen dabei Werte zwischen  $80\text{ nm}$  bis  $150\text{ nm}$  auf.

---

Generell ist festzuhalten, dass die Schichten dicht erscheinen und sich keine großen Löcher gebildet haben, die später zu Kurzschlüssen führen könnten (siehe Anhang A.6). Ein Vergleich mit Aufnahmen des Substrats (Abbildung A.7) lässt darauf schließen, dass die Oberfläche durch die Schichten abgebildet wird und nicht wie beim Sputterprozess die Unebenheiten ausgeglichen werden.

Trotz der unterschiedlichen Raten weisen die Korngrößen kaum Unterschiede auf und liegen im Bereich von 100 nm bis 200 nm. Bei Raten von 30 nm/min bzw. 49 nm/min sind die Körner deutlich zu unterscheiden. Eventuell lassen sich auch bei der Probe mit einer Rate von 49 nm/min größere Körner um 300 nm erkennen. Bei einer Rate von 8 nm/min erscheinen die Körner nicht so deutlich in der Aufnahme (Abb. 5.3a). Sie sind eher abgerundet und die Oberflächen einzelner Körner scheinen miteinander verschmolzen, was aber auf eine schlechte Qualität der Aufnahme zurückgeführt wird. Bei der Probe mit der höchsten Depositionsrate (85 nm/min, Abb. 5.3d) lassen sich sehr viele kleine Körner finden. Die Korngröße kann hier zu  $\sim 100$  nm abgeschätzt werden. Bedingt durch die hohe Rate kommt es zur schnellen Keimbildung und Entstehung von vielen, aber kleinen Körnern auf bereits vorhandenen Körnern, die darunter deutlich erkennbar sind.

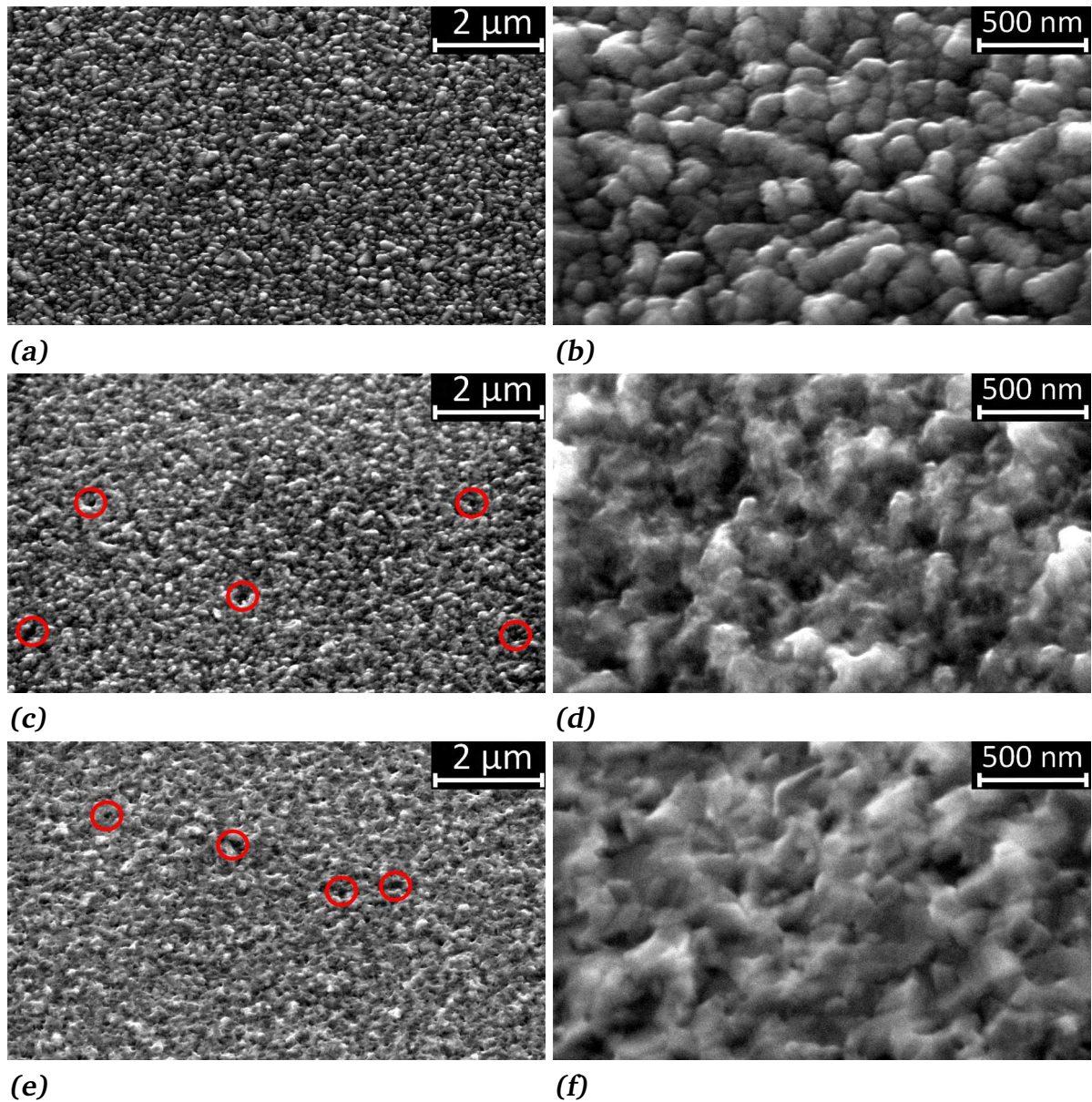
---

### Einfluss der Substrattemperatur

---

Der Einfluss der Substrattemperatur auf die Morphologie der Körner ist in Abbildung 5.4 gezeigt. Es wurden hierfür Schichten bei RT, 100 °C und 200 °C Substrattemperatur hergestellt. Die Tiegeltemperatur betrug dabei stets 650 °C, der Abstand wurde bei der RT- und der 100 °C-Schicht auf 150 mm und für die 200 °C-Schicht auf 110 mm, aufgrund der erhöhten Abdampfrate, eingestellt. Alle Aufnahmen sind unter einem Verkipfungswinkel von 30° aufgenommen worden, um den Kontrast zu erhöhen. Die Raten berechneten sich zu  $\sim 30$  nm/min bei RT,  $\sim 4$  nm/min bei 100 °C und  $\sim 1,5$  nm/min bei 200 °C. Die Abnahme der Rate mit steigender Temperatur ist auf die höhere Desorptionsrate zurückzuführen.

Es ist ein deutlicher Unterschied im Erscheinungsbild der Oberflächen zu erkennen. Bei der RT-Schicht sind noch deutlich Körner mit Korngrenzen sichtbar. Bei den beiden anderen Proben fällt es hingegen schwer noch einzelne Körner zu identifizieren, was vor allem bei 100 °C Substrattemperatur (siehe Abb. 5.4d und 5.4f) auftritt. Dementsprechend kann auch keine Abschätzung bzgl. der Korngröße gemacht werden. Analog zum Einfluss der Tiegeltemperatur ist auch hier eine weniger deutliche Kornform bei niedrigen Raten zu finden. Durch die erhöhte Oberflächendiffusion der Atome erscheinen Korngrenzen bei niedrigen Raten eher undeutlich und können schwerer ausgemacht werden. Ähnliche Beobachtungen wurden von J. Schaffner [121] bei der CSS-Methode gemacht, allerdings für höhere Temperaturen ( $T_{\text{Sub}} \sim 500$  °C) und Raten (bis zu 540 nm/min). Die Körner wiesen bei hohen Raten sogar eine eckige Form auf.



**Abbildung 5.4.:** REM-Aufnahmen von PVD-CdS-Schichten in Abhängigkeit der Substrattemperatur, aufgenommen unter einem Verkippungswinkel von 30°.

Der Abstand Quelle–Substrat bei der RT- und der 100 °C-Schicht betrug jeweils 150 mm und für die 200 °C-Probe 110 mm, die Schichten wurden alle bei einer Tiegeltemperatur von 650 °C abgeschieden. Die Schichtdicken wiesen dabei Werte zwischen 80 nm bis 150 nm auf.

a) und b) zeigen die Vergrößerungen der RT-Schicht, c) und d) der 100 °C-Schicht und e) und f) der 200 °C-Schicht.

Rot markiert sind Positionen in der Schicht, die nicht vollständig geschlossen erscheinen und möglicherweise zu „schwachen Dioden“ oder „pinholes“ führen könnten.



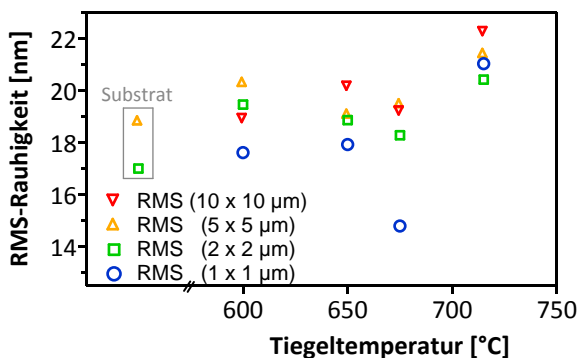
Für die beiden Proben bei erhöhter Temperatur sind bei der geringen Vergrößerung zusätzlich rote Markierungen in den Aufnahmen zu sehen. Diese Stellen weisen auf eine nicht vollständig geschlossene Schicht hin und könnten bei der folgenden CdTe-Abscheidung zu den sogenannten „schwachen Dioden“ (direkter Kontakt zwischen TCO-Frontkontakt und CdTe) oder „pin-holes“ führen. Ob diese Löcher durch die gesamte Schichtdicke hindurch gehen, konnte nicht geklärt werden.

Weiterhin ist denkbar, dass die geringere Substrattemperatur diese Lochbildung begünstigt. Im Vergleich zum Standardabscheidungsprozess (CSS) ( $T_{\text{Sub}} = 520^\circ\text{C}$ ) sind die verwendeten Substrattemperaturen wesentlich niedriger. Dadurch findet im Gegensatz zum CSS-Prozess keine Reinigung der Oberflächen durch das Aufheizen der Proben statt. Eventuelle Kohlen- oder Sauerstoff-Adsorbate und andere Verunreinigungen bleiben somit auf der Oberfläche zurück. An diesen Stellen könnte eine geringere Haftung oder verringerte Keimbildungswahrscheinlichkeit des CdS für die oben genannten Löcher in der Schicht verantwortlich sein.

## 5.2.2 Rasterkraftmikroskopie

### Einfluss der Tiegeltemperatur

In Abbildung 5.5 sind die aus AFM-Messungen bestimmten Rauheitswerte bei verschiedenen Tiegeltemperaturen, zusammen mit denen des Substrats, dargestellt. Die gemessenen Rauheitswerte weisen in etwa den selben Wert wie das Substrat auf ( $650^\circ\text{C}$ - und  $675^\circ\text{C}$ -Probe) oder liegen leicht darüber ( $600^\circ\text{C}$ -Probe). Lediglich für die höchste Rate ( $85\text{ nm/min}$  bei  $715^\circ\text{C}$ ) zeigt sich eine merkliche Zunahme des RMS-Wertes. Eine wirkliche Tendenz lässt sich daraus nicht ableiten. Diese Ergebnisse weichen auch deutlich von den für CSS-Schichten erhaltenen Ergebnissen ab. J. Schaffner stellte fest, dass die Schichten mit steigender Rate glatter wurden [121]. Ein Grund für diese Diskrepanz könnte in der niedrigeren Substrattemperatur von  $T_{\text{Sub, PVD}} = \text{RT}$  gegenüber  $T_{\text{Sub, CSS}} \geq 470^\circ\text{C}$  liegen.



**Abbildung 5.5:** Rauheitswerte von CdS-Schichten für verschiedene Tiegeltemperaturen ( $600^\circ\text{C}$ ,  $650^\circ\text{C}$ ,  $675^\circ\text{C}$  und  $715^\circ\text{C}$ ), die aus AFM-Aufnahmen bestimmt wurden.

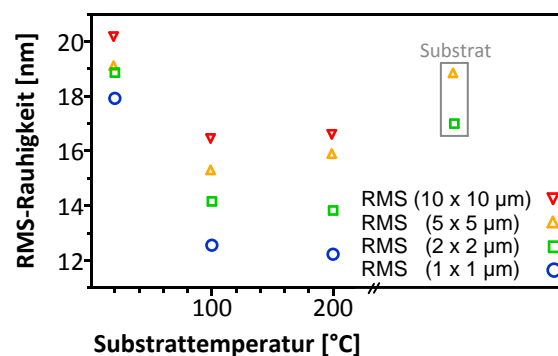
---

## Einfluss der Substrattemperatur

---

Für die Substrattemperatur ist ein wesentlich prägnanterer Einfluss auf die Rauigkeit zu erkennen. Hier liegen die RMS-Werte bei 100 °C und 200 °C unter den Substratrauhigkeiten, wie in Abbildung 5.6 zu sehen ist. Die geringeren Rauigkeiten bestätigen die Beobachtungen an den REM-Aufnahmen aus Kapitel 5.2.1. Durch die erhöhte Oberflächenmobilität der Atome mit zunehmender Temperatur werden nicht nur die Abgrenzungen zwischen einzelnen Körnern undeutlicher, sondern auch die Rauigkeiten reduziert. Dies ist, wie auch schon zuvor bei Variation der Tiegeltemperatur, ein gegenteiliges Bild zu den CSS-Schichten. Bei den PVD-Schichten scheint im Gegensatz zum CSS-Abscheidungsverfahren eine niedrige Rate zu einer geringeren Rauigkeit zu führen.

Werte aus der Literatur sind nur schwer vergleichbar, da die verwendeten Substrate einen großen Einfluss haben und diese nicht unbedingt identisch sind. Ein Vergleich zu CSS-Proben, die auf denselben Substraten („Pilkington“ TEC15) abgeschieden wurden, ergibt jedoch ähnliche Werte. Je nach Rate konnten Rauigkeitswerte zwischen 13 nm bis 19 nm gemessen werden. Entsprechende Werte wurden auch mit PVD-Schichten erreicht; eine Ausnahme wird hier nur bei der höchsten Depositionsrate (85 nm/min) bzw. der Probe bei RT mit RMS-Werten über 20 nm erhalten.



**Abbildung 5.6:** Aus AFM-Aufnahmen bestimmte Rauigkeitswerte in Abhängigkeit der Substrattemperatur (RT, 100 °C und 200 °C).

---

## 5.3 Chemische, elektronische und strukturelle Schichteigenschaften

---

---

### 5.3.1 Photoelektronenspektroskopie

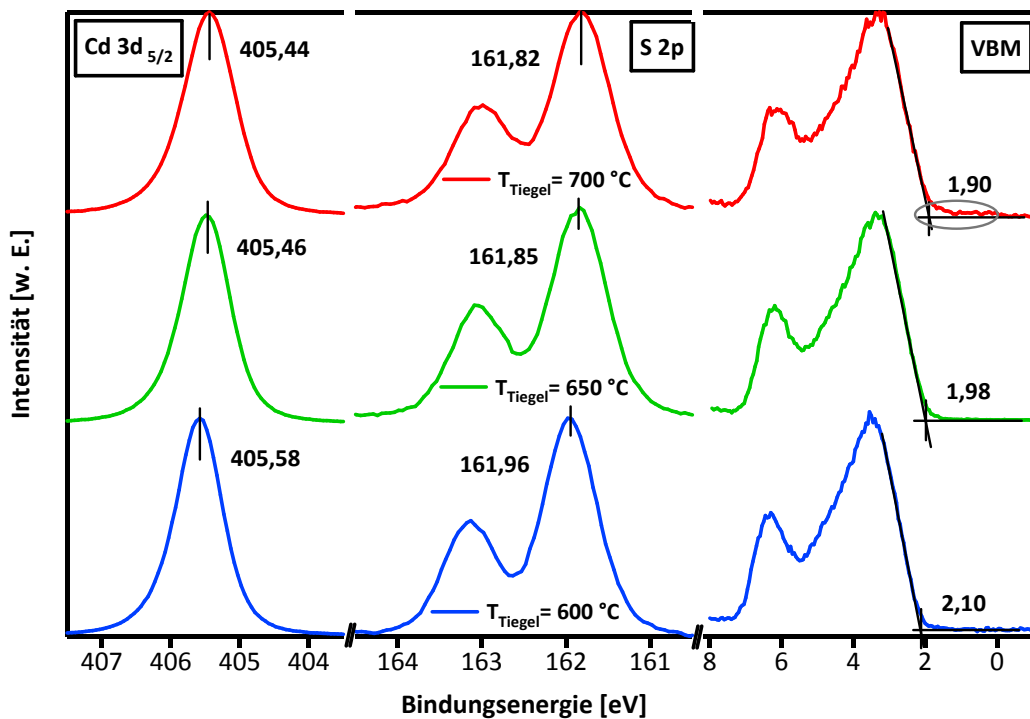
---

Die chemischen und elektronischen Eigenschaften der thermisch verdampften Schichten wurden im Anschluss an die Präparation mittels Photoelektronenspektroskopie analysiert. Dafür wurden die Proben durch das integrierte System, ohne Kontakt zu Luft und unter Ultrahochvakuum-Bedingungen von der Depositionskammer in die Messkammer transferiert. Mit monochromatisierter Al K<sub>α</sub>-Strahlung wurden Übersichts- und Detailspektren

der Cd 3d- und S 2p-Kernniveaus, sowie des Valenzbandes angeregt. Mit Hilfe der Valenzbandspektren und dem Abstand  $E_F - E_{VBM}$  kann auch eine Abschätzung der Dotierung in Abhängigkeit der Abscheideparameter erfolgen, unter der Annahme, dass es keine Oberflächenbandverbiegung gibt. Aus den Intensitäten der Cd 3d<sub>5/2</sub> und S2p-Emissionslinien wurden dann nach Gleichung 3.7 und gemäß dem beschriebenen Vorgehen die Zusammensetzung berechnet.

## Einfluss der Tiegeltemperatur

In Abbildung 5.7 ist der Einfluss der Tiegeltemperatur (600 °C, 650 °C und 700 °C) auf die Cd3d<sub>5/2</sub> und S2p-Emissionslinien und das Valenzbandmaximum dargestellt, wobei die Bindungsenergieachse mithilfe von Metall-Standardproben auf  $E_F = 0$  eV kalibriert wurden. Die Schichten wurden bei RT und einem Abstand (Probe-Tiegel) von 150 mm abgeschieden. Eine Übersicht der ermittelten Werte ist, zusammen mit dem Abstand zwischen dem Cd3d<sub>5/2</sub>-Kernniveau und dem Valenzbandmaximum ( $\Delta E_B^{VB}(Cd3d_{5/2})$ ), dem [Cd/S]-Verhältnis, der Rate und den Schichtdicken in Tabelle 5.1 aufgeführt.



**Abbildung 5.7.:** Einfluss der Tiegeltemperatur auf das Cd 3d<sub>5/2</sub>- und S 2p-Kernniveau, sowie auf die Valenzbandmaxima. Alle Spektren sind mithilfe von Metall-Standardproben auf  $E_F = 0$  eV kalibriert.

Mit steigender Depositionsrates verschieben sich die Maxima der Cd- und S-Emissionslinien um etwa 140 meV zu kleineren Bindungsenergien hin, wobei die größte Differenz zwischen 600 °C und 650 °C auftritt. Das Valenzbandmaximum schiebt ebenfalls zu kleineren Bin-



dungsenergien, allerdings um insgesamt 200 meV. Die eigentliche Diskrepanz zu den Cd- und S-Kernniveaus tritt nur bei der höchsten Rate auf. Hier fällt die Differenz in den VBM mit 80 meV deutlich größer aus als diejenige der Kernniveaus von 30 meV.

**Tabelle 5.1.:** Ermittelte Werte aus den PE-Spektren (Abb. 5.7): Bindungsenergie der Cd  $3d_{5/2}$ -, S 2p-Emissionslinien und Valenzbandmaxima, sowie das [Cd/S]-Verhältnis in Abhängigkeit der Tiegeltemperatur. Der Abstand zwischen Valenzbandmaximum und Cd  $3d_{5/2}$  Kernniveau ist ebenfalls angegeben ( $\Delta E_B^{VB}(Cd3d_{5/2})$ ). Zusätzlich sind die Raten und Schichtdicken angegeben. Alle Schichten wurden bei RT und einem Abstand (Quelle–Substrat) von 150 mm abgeschieden.

$T_{\text{Tiegel}}$ [°C]	Rate [nm/min]	$E_B$ (Cd $3d_{5/2}$ )	$E_B$ (S 2p)	VBM	$\Delta E_B^{VB}(Cd3d_{5/2})$	[Cd/S] -	$d_{\text{Schicht}}$ [nm]
600	8	405,58	161,96	2,10	403,48	1,36	190
650	18	405,46	161,85	1,98	403,48	1,38	180
700	64	405,44	161,82	1,90	403,54	1,43	195

Auch  $\Delta E_B^{VB}(Cd3d_{5/2})$  verhält sich entsprechend. Dieser Abstand beträgt bei 600 °C und 650 °C 403,48 eV und passt damit sehr gut zu bereits veröffentlichten Werten von J. Fritsche [153] ( $403,47 \pm 0,04 \text{ eV}$ ). Generell ist der Abstand zwischen Valenzbandmaximum und Kernniveau für ein Material konstant und unabhängig von der Dotierung oder einer Bandverbiegung an der Oberfläche des Halbleiters. Erst bei der höchsten Rate tritt eine größere Abweichung bei  $\Delta E_B^{VB}(Cd3d_{5/2})$  von 60 meV zu den beiden geringeren Raten auf. Ursächlich hierfür könnten Defekte in der Bandlücke sein, wie die graue Markierung in Abbildung 5.7 zeigt. Zum einen fällt die Intensität nach der Kante nicht sofort auf 0 ab (wie bei den beiden anderen Spektren für  $T_{\text{Sub}}=600 \text{ °C}$  und  $650 \text{ °C}$ ), sondern erst ab Bindungsenergien kleiner 0 eV. Zum anderen könnten diese Defekte eine zusätzliche Verschiebung bewirken und dementsprechend den Abstand  $E_F - E_{VBM}$  und den normalerweise konstanten Abstand  $\Delta E_B^{VB}(Cd3d_{5/2})$  negativ beeinflussen. Der Grund für diese Defekte könnte der gemessene Cadmium-Überschuss in den Schichten sein.

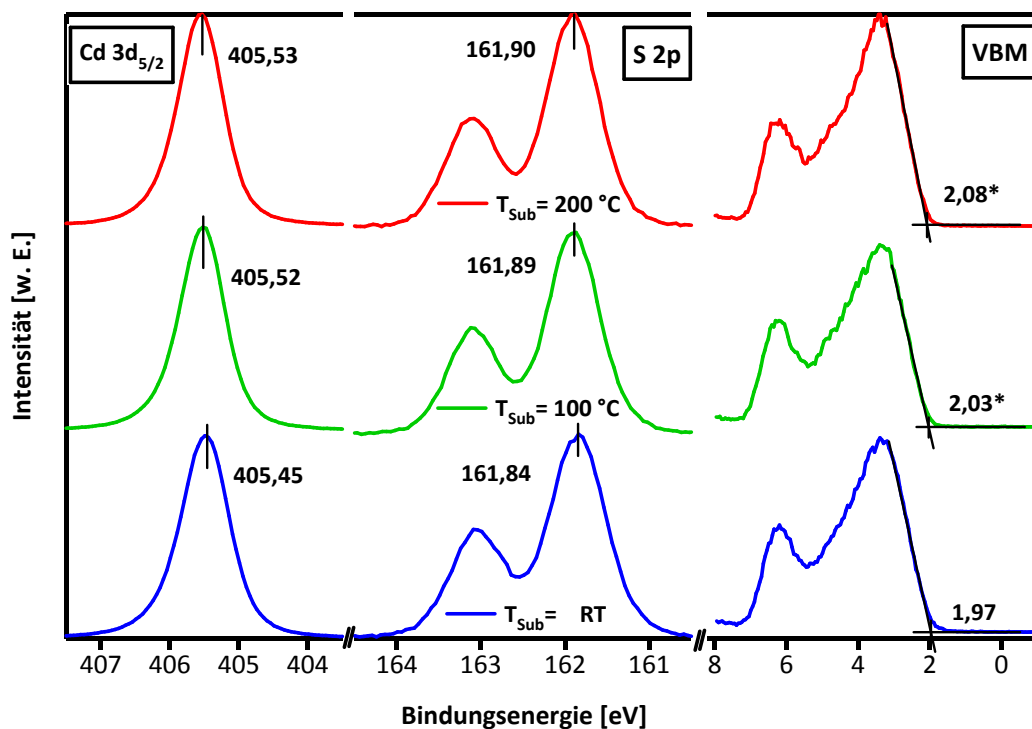
Während die Zusammensetzung der Schichten bei 600 °C und 650 °C mit Werten von 1,36 und 1,38 nahezu stöchiometrisch ist, weist das [Cd/S]-Verhältnis bei 700 °C mit 1,43 einen Cadmium-Überschuss auf. Es sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, dass die verwendeten atomaren Empfindlichkeitsfaktoren (ASF) aus [129] nie den erwarteten Wert 1 bei CdS ergeben. Vielmehr entspricht ein [Cd/S]-Verhältnis von etwa 1,4 einer stöchiometrischen Zusammensetzung. Dieser Überschuss könnte auch für die wesentlich dunklere Farbe der Schicht verantwortlich sein, wie sie in Abbildung 5.2 für die Probe bei  $T_{\text{Sub}}=700 \text{ °C}$  gefunden wurde.

Es kann also festgehalten werden, dass für die Anwendung in CdTe-Solarzellen eine niedrigere Tiegeltemperatur von Vorteil sein könnte, da hier ein größerer Abstand  $E_F - E_{VBM}$

erwartet werden kann. Zudem scheint auch die Kristallinität der Schichten besser zu sein, da eine Zunahme der vollen Halbwertsbreite (FWHM) der Peaks mit steigender Rate festgestellt werden konnte.

## Einfluss der Substrattemperatur

Der Einfluss der Substrattemperatur wurde in einer zweiten Versuchsreihe untersucht. Hierfür wurden CdS-Schichten bei RT, 100 °C und 200 °C Substrattemperatur abgeschieden und charakterisiert. Die Tiegeltemperatur betrug jeweils 650 °C. Im Gegensatz zur vorherigen Versuchsreihe zur Tiegeltemperatur konnte in den Übersichtsspektren (Anhang A.8) eine Cäsium (Cs)-Verunreinigung festgestellt werden. Diese befindet sich allerdings nur an der Oberfläche der Proben, wie mithilfe eines Sputterschrittes (0,5 kV, 3 min) festgestellt wurde. Es handelt sich vermutlich um eine geringe Verunreinigung, da der ASF nach Moulder et al. [129] für Cs 3d<sub>5/2</sub> mit 6,032 wesentlich höher ist als für Cd 3d<sub>5/2</sub> (3,444) und S 2p (0,570) und die Cs 3d-Linie somit sehr empfindlich ist. Da die Kontamination nicht von dem CdS-Ausgangspulver stammte, wie mit einer PES-Messung ermittelt, ist unklar, wodurch diese eingebracht wurde. Die Detailspektren in Abhängigkeit der Substrattemperatur zeigt Abbildung 5.8 und in Tabelle 5.2 sind die daraus ermittelten Werte, sowie zusätzlich die Raten und Abstände zwischen Quelle und Substrat aufgelistet.



**Abbildung 5.8.:** Einfluss der Substrattemperatur auf kalibrierte Cd 3d<sub>5/2</sub>- und S 2p-Kernniveaus, sowie auf die Valenzbandmaxima. An den mit einem Stern (\*) markierten Schichten wurde eine Cs-Verunreinigung festgestellt.

Analog zu vorher verschieben sich die Emissionslinien von Cd, S und des Valenzbandes mit steigender Rate um 80 meV zu kleineren Bindungsenergien, wobei die Verschiebung der Valenzbandmaxima mit 110 meV am deutlichsten ausfällt. Der Abstand des Cd 3d-Kernniveaus zum Valenzbandmaximum  $\Delta E_B^{VB}(Cd3d_{5/2})$  weicht nur bei der 200 °C-Probe merklich von den anderen beiden ab. Der Unterschied ist mit 30 meV bzw. 40 meV aber gering und liegt im Rahmen der Messungenauigkeit. Die Schichten scheinen stöchiometrisch zu sein, wobei eine Tendenz für das [Cd/S]-Verhältnis nicht auszumachen ist. Lediglich eine Erhöhung von  $E_F - E_{VBM}$  (vermeintliche Zunahme der Dotierung) ist erkennbar, die jedoch auch durch die Cs-Verunreinigung an der Oberfläche zustande kommen könnte, wie sie bei den 100 °C- und 200 °C-Proben festgestellt wurde (markiert mit einem Stern (\*)).

Die volle Halbwertsbreite der Peaks nimmt mit steigender Substrattemperatur bzw. mit abnehmender Rate ab, wie es auch schon bei der Variation der Tiegeltemperatur beobachtet wurde. Demzufolge bestätigt sich auch hier der Eindruck, dass höhere Substrattemperaturen bei PVD-CdS-Schichten vorteilhaft in Bezug auf Kristallinität und elektronische Kenngrößen für die Solarzelle sein könnten, da eine höhere Dotierung erzielt werden kann. Der Abstand  $E_F - E_{VBM}$  bei CdS liegt damit sowohl bei den verschiedenen Tiegel- als auch Substrattemperaturen in dem von Klein et al. für PVD-CdS postulierten Rahmen von 1,8–2,2 eV [160, 161].

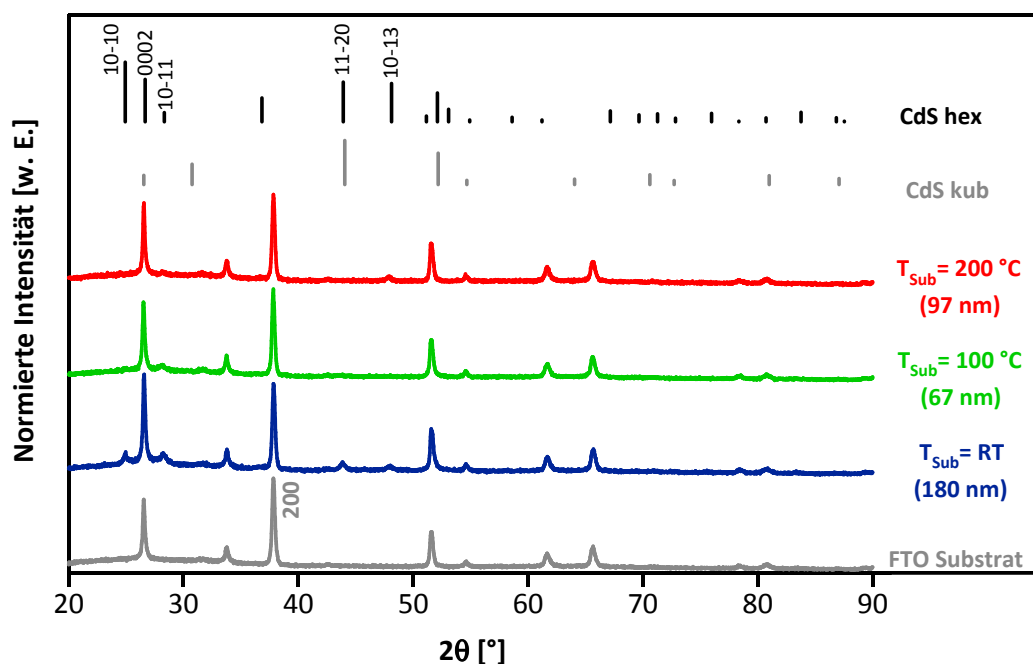
**Tabelle 5.2.:** Ermittelte Werte aus den PE-Spektren in der Übersicht (Abb. 5.7): Bindungsenergie der Cd 3d<sub>5/2</sub>-, S 2p-Emissionslinien und Valenzbandmaxima,  $\Delta E_B^{VB}$ , sowie das [Cd/S]-Verhältnis in Abhängigkeit der Substrattemperatur. Zusätzlich sind noch Schichtdicken und Abstände (Quelle–Substrat) angegeben. Alle Schichten wurden bei einer Tiegeltemperatur von 650 °C abgeschieden. Die mit \* markierten Schichten wiesen eine Cs-Verunreinigung auf, die unter Umständen die VBM-Werte beeinflussen könnten.

T <sub>Sub</sub> [°C]	Rate [nm/min]	E <sub>B</sub> (Cd 3d <sub>5/2</sub> )	E <sub>B</sub> (S 2p)	VBM	$\Delta E_B^{VB}(Cd3d_{5/2})$	[Cd/S]	Abstand [mm]
RT	18	405,45	161,84	1,97	403,48	1,35	150
100	2	405,52	161,89	2,03*	403,49	1,38	150
200	2	405,53	161,90	2,08*	403,45	1,35	110

### 5.3.2 Röntgenbeugung

Um Aussagen zur Struktur der PVD-CdS-Schichten zu machen, wurden von drei Substrattemperaturen (RT, 100 °C und 200 °C) Röntgendiffraktogramme in  $\theta/2\theta$ -Geometrie unter Verwendung von Cu K<sub>α</sub>-Strahlung mit einem energiedispersiven Detektor aufgenommen, die in Abbildung 5.9 dargestellt sind. Zusätzlich wurde auch wieder ein Diffraktogramm des Substrats aufgenommen, um die Schichtreflexe von denen des Substrats besser differenzieren zu können. Weiterhin sind die Lagen von hexagonalem und kubischem CdS auf-

geführt. Die Höhe der Linien entspricht dabei den relativen Intensitäten von Pulverproben, gemäß den Datenblätter [171, 172]. Alle Schichten wurden bei 650 °C Tiegeltemperatur abgeschieden, wobei der Abstand Quelle–Substrat bei RT und 100 °C 150 mm betrug und für die 200 °C-Probe auf 100 mm reduziert worden ist, um ein Abdampfen der Schicht zu kompensieren. Die Schichtdicken liegen zwischen 70 nm und 180 nm.



**Abbildung 5.9.:** Auf den (200)-Substratreflex (37,8°) normierte Röntgendiffraktogramme von PVD-CdS-Schichten bei verschiedenen Substrattemperaturen. Die Diffraktogramme wurden in  $\theta/2\theta$ -Geometrie unter Verwendung von Cu  $K_\alpha$ -Strahlung mit einem energiedispersiven Detektor aufgenommen. Die Indizierung des hexagonalen CdS erfolgte anhand von Pulverbeugungsdaten [171]. Zusätzlich sind die Lagen für kubisches CdS [172] eingezeichnet.

Wie bereits im Falle der kathodenzerstäubten Schichten (Kapitel 4.3.2) kann auch für PVD-CdS die kubische Phase des CdS nicht gänzlich ausgeschlossen werden, da alle kubischen Reflexe auch hexagonale sein könnten. Eindeutig sind dagegen einzelne hexagonale Reflexe identifizierbar, so dass die Schichten höchstwahrscheinlich in der hexagonalen Struktur aufwachsen, da kubisches CdS in diesem Temperaturbereich metastabil ist [32]. Ein Literaturvergleich ist an dieser Stelle nur wenig hilfreich, da sich Beispiele für Schichten finden, die sowohl kubische als auch hexagonale Anteile haben oder ausschließlich eine hexagonale Struktur aufweisen. Jaber et al. [216] fanden bei thermisch verdampften Schichten auf Glassubstraten abhängig von der Substrattemperatur entweder rein kubische Phasen bei  $T_{\text{Sub}} < 100$  °C, bis  $T_{\text{Sub}} < 200$  °C eine Mischung und erst ab einer Substrattemperatur von 300 °C rein hexagonale Schichten. Hingegen erhielten Sivaramamoothy et al. [217]

---

ausschließlich hexagonale Schichten in einem ähnlichen Temperaturbereich wie hier untersucht ( $T_{\text{Sub}} = 30\text{ °C}$  bis  $300\text{ °C}$ ) auf Glas- oder Titansubstraten, allerdings mittels Elektronenstrahlverdampfen. Lee et al. [40] erhielten ebenfalls rein hexagonale Strukturen bei verdampften Schichten, die dabei ausschließlich den (0002)-Reflex aufwiesen. Eine Mischung aus kubischen und hexagonalen Phasenanteilen wurde häufig bei CBD-CdS-Schichten beobachtet [181, 191, 218, 219]. Bei der CSS-Abscheidung auf  $\text{SnO}_2$ -Substraten konnten dafür keine kubischen Reflexe gefunden werden [39, 40, 121].

Da es bei Schichtdicken  $\lesssim 1\text{ }\mu\text{m}$  zur Überlagerung mit Substratreflexen kommen kann, ist auf eine Texturkoeffizientenbestimmung nach Gleichung 3.9 (Kapitel 3.2.4) verzichtet worden. Weiterhin ist mit einem zusätzlichen Fehler zu rechnen, da aufgrund der Verwendung eines Zweikreisdiffraktometers keine Optimierung auf einen Schichtreflex vorgenommen werden konnte. Auch wenn keine genauen Aussagen bzgl. einer eventuell vorhandenen Textur gemacht werden können, so können zumindest qualitative Unterschiede zwischen den einzelnen Diffraktogrammen diskutiert werden.

Angefangen bei der RT-Probe können insgesamt fünf Reflexe der hexagonalen Phase zugeordnet werden – der  $(10\bar{1}0)$ -,  $(0002)$ -,  $(10\bar{1}1)$ -,  $(11\bar{2}0)$ - und  $(10\bar{1}3)$ -Reflex, wobei der  $(0002)$ -Reflex mit dem Substratreflex bei  $26,5^\circ$  überlagert ist. Es ist aber deutlich die Intensitätszunahme im Vergleich zum Substrat zu erkennen, so dass von einem Vorhandensein dieser Reflexlage ausgegangen werden kann. Verglichen mit den Intensitäten der Pulverprobe ist am ehesten eine Vorzugsorientierung in  $[10\bar{1}1]$  zu erwarten, da hier die Intensitäten nahezu gleich sind, wohingegen die übrigen Reflexe nur einen Bruchteil der Pulverintensität erreichen.

Bei der  $100\text{ °C}$ -Probe die Reflexe der  $(10\bar{1}0)$ - und  $(10\bar{1}3)$ -Ebene nicht mehr sichtbar. Auch die Intensitäten des  $(10\bar{1}1)$ - und  $(11\bar{2}0)$ -Reflexes nehmen im Vergleich zur RT-Probe stark ab, bzw. können wie im Fall von  $(11\bar{2}0)$  nur noch erahnt werden. Dies könnte auch durch die geringere Schichtdicke erklärt werden, ebenso wie die Intensitätsabnahme des  $(0002)$ -Reflexes. Da der Anteil der vorhandenen Reflexe an den Pulverintensitäten aber sehr gering ist, kann von einer eher statistischen Orientierungsverteilung ausgegangen werden.

Bei der Probe bei  $T_{\text{Sub}} = 200\text{ °C}$  verringert sich die Intensität des  $(10\bar{1}1)$ -Reflexes noch einmal und die  $(11\bar{2}0)$ -Ebene ist vollständig verschwunden, obwohl die Schichtdicke im Vergleich zur  $100\text{ °C}$ -Probe dicker ist. Dies könnte als Hinweis auf eine geringe Zunahme der  $[0002]$ -Textur sein, auch wenn keine ausgeprägte Vorzugsrichtung auftritt, wie an dem im Verhältnis zu den Pulverproben geringen Intensitätsanteilen erkannt werden kann. Lediglich die Intensität des  $(10\bar{1}3)$ -Reflexes steigt geringfügig an.

---

Auch wenn keine genaue Aussagen zur Textur der Schichten getroffen werden können, lässt sich trotz der geringen Schichtdicken festhalten, dass die Schichten keine ausgeprägte Textur aufweisen. Durch die Abnahme der Intensitäten sämtlicher Schichtreflexe außer der (0002)-Ebene (von RT bis 200 °C) könnte eine Änderung hin zu einer geringen [0002]-Textur möglich sein.

Auf eine Darstellung der Diffraktogramme in Abhängigkeit der Tiegeltemperatur wurde verzichtet, da keinerlei Unterschiede beobachtet werden konnten. Die Proben wurden alle bei RT und einem Abstand von 150 nm abgeschieden und glichen der RT-Probe in Abbildung 5.9. Demnach scheint die Rate bei niedrigen Substrattemperaturen bei thermisch verdampften CdS-Schichten keine Auswirkung auf die Textur zu haben, was so nicht unbedingt erwartet wurde.

---

## 5.4 Prozessstabilität

---

Wie bereits in Kapitel (4.4) zu kathodenzerstäubten CdS-Schichten wurde auch für die PVD-CdS-Schichten eine Untersuchung der Stabilität der CdS-Schichteneigenschaften während des folgenden Abscheideschrittes der CdTe-Schicht vorgenommen. Hierfür wurde wieder ein Temperaturprofil gemäß der Hochtemperatur- (HT) bzw. Tieftemperatur- (TT) Abscheidung verwendet, um die Eigenschaften der so behandelten Schichten mit der Ausgangsschicht zu vergleichen. Aufgrund der wesentlich höheren Temperaturen für die CdTe-Abscheidung ( $T_{\text{Sub, CdTe}} = 340^\circ\text{C}$  oder  $520^\circ\text{C}$ ) im Vergleich zur CdS-Abscheidung ( $T_{\text{Sub, CdS}} = \text{RT bis } 200^\circ\text{C}$ ), sollten mögliche Änderungen überprüft werden. Die TT-Behandlung erfolgte nach dem Standard-Programmablauf, die HT-Behandlung wurde modifiziert und nach 20 min und 15 s beendet, um ein Abdampfen des CdS zu verhindern. Es erfolgte eine Charakterisierung hinsichtlich optischer (Transmission), morphologischer (REM, AFM), struktureller (XRD) und elektronischer (PES) Eigenschaften.

Zunächst wurde jedoch überprüft, ob die PVD-CdS-Schichten den Temperaturen der HT-Abscheidung standhielten oder, wie es auch schon bei den gesputterten Schichten beobachtet wurde (siehe Kapitel 4.4), teilweise reevaporieren. Hierfür wurden zwei Proben, die verhältnismäßig kurz hintereinander abgeschieden wurden, miteinander verglichen. Die Schichtdicke betrug bei der unbehandelten Probe im Durchschnitt (Mittelwert aus 8 Messungen) 83 nm und nach der HT-Behandlung 80 nm. Durch den geringen zeitlichen Abstand zwischen den Abscheidungen kann davon ausgegangen werden, dass die Rate konstant geblieben ist und die geringe Differenz von 3 nm somit durch die Messungenauigkeit erklärt werden kann. Ein Abdampfen des CdS erscheint somit unwahrscheinlich. Um die Unsicherheit durch Messungenauigkeiten zu umgehen, wurden an zwei weiteren Proben nochmals Abdampfversuche durchgeführt. Diesmal erfolgte jedoch ein „Vorher-Nachher-Vergleich“ anhand jeweils einer Probe für den TT- bzw. HT-Heizschritt. In Tabelle 5.3 sind die Ergebnisse



**Tabelle 5.3.:** Vergleich der Schichtdicken (gerundeter Mittelwert aus Weißlichtinterferometrie-messungen) vor und nach einem TT- und HT-Heizschritt. Zusätzlich ist noch eine CSS-Probe aufgeführt die einem HT-Heizschritt unterzogen wurde.

		Schichtdicke [nm]	
		Vorher	Nachher
PVD	TT	~140	~140
	HT	~185	~185
CSS	HT	~170	~160

einer CSS-Schicht gegenübergestellt. Es konnte lediglich für die CSS-Probe eine geringe Schichtdickenreduzierung festgestellt werden, wobei diese auch durch die Messungenauigkeit zustande gekommen sein könnte. Bei den PVD-Proben hingegen zeigte sich keine Abnahme der Werte vor und nach einer Temperaturbehandlung, so dass eine teilweise Re-evaporation (gerade beim HT-Prozess) ausgeschlossen werden kann.

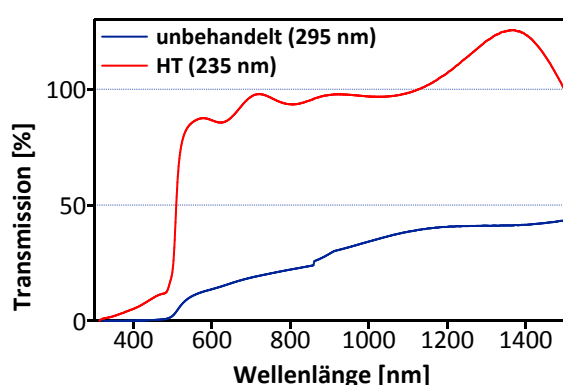
#### 5.4.1 Einfluss der Temperaturbehandlung auf die optischen Eigenschaften

Entsprechend den Messungen, die an den kathodenzerstäubten Schichten durchgeführt wurden (siehe Kapitel 4.4.1), zeigte sich nach einer Temperaturbehandlung auch bei den PVD-CdS-Schichten eine Verbesserung des Transmissionsverhalten über den gesamten Wellenlängenbereich. Es traten ebenfalls Transmissionswerte  $>100\%$  auf, die wie zuvor auf Interferenzen zurückgeführt werden. Eine Verschiebung zu kleineren Wellenlängen, wie sie nach der Temperaturbehandlung vor allem bei RT-Schichten gefunden wurde (vgl. Abbildungen 4.18b und 4.20), ist ebenfalls zu erkennen. Besonders nach der HT-Behandlung ist dies eindeutig zu erkennen, wohingegen nach der TT-Behandlung eine Aussage schwieriger ist, da hier ein Schichtdickenunterschied das Ergebnis beeinträchtigen könnte (es wurden drei einzeln präparierte Schichten mit  $d_{\text{unbeh.}}=80\text{ nm}$ ,  $d_{\text{TT}}=130\text{ nm}$  und  $d_{\text{HT}}=80\text{ nm}$  verwendet). Weiterhin zeigte sich nach beiden Temperschriften analog wie bei den gesputterten CdS-Schichten ein steilerer Verlauf an der Absorptionskante, die auf den Abbau von Defekten hindeutet. Aufgrund der Parallelität wurde auf eine Darstellung an dieser Stelle verzichtet.

Bemerkenswerter ist der Einfluss auf braune und damit defektreiche Schichten, wie sie für besonders hohe Raten ( $\sim 65\text{ nm/min}$ ) erhalten wurden (siehe Abb. 5.2b unten). Hierfür wurden zwei Schichten verglichen, die bei RT, einer Tiegeltemperatur von  $700^\circ\text{C}$  und einem Abstand von  $150\text{ mm}$  hergestellt wurden, wobei eine der beiden Schichten einem Temperaturprofil gemäß dem HT-Prozess unterzogen wurde. Wie anhand von Abbildung 5.10a ersichtlich, kann ein Großteil der Defekte (optische Absorptionszentren) durch den HT-Schritt abgebaut werden, so dass die Transmission von weniger als  $50\%$  vor der Behandlung auf Werte von über  $85\%$  bei Wellenlängen  $>500\text{ nm}$  ansteigt. Darüberhinaus bildet sich



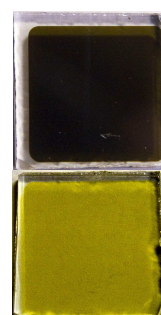
die Absorptionskante deutlicher aus und verschiebt sich, wie zuvor beobachtet, zu kleineren Wellenlängen. Eine optische Bestätigung ist durch die Vergleichsfotografien gegeben (siehe Abb. 5.10b). Durch den Temperaturschritt wird eine enorme Aufhellung erreicht, so dass die vorher braune Schicht anschließend gelb ist. Die unterschiedlichen Schichtdicken resultieren nicht aus dem Abdampfen während des Heizens, sondern aus unterschiedlichen, da füllstandsabhängigen Raten bei gleichbleibender Abscheidezeit (4 min). Mit einer tendenziellen Verbesserung der Transmission durch einen Heizschritt wurde gerechnet, jedoch nicht in diesem Ausmaß.



(a)

Vor Heizschritt

Nach HT- Heizschritt



(b)

**Abbildung 5.10.:** a) Transmissionsspektren und b) Vergleichsfotografien vor und nach einer HT-Behandlung von Schichten, die mit einer verhältnismäßig hohen Rate ( $\sim 65$  nm/min) abgeschieden wurden. Der Abstand betrug jeweils 150 mm,  $T_{\text{Tiegel}} = 700^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{Sub}} = \text{RT}$  und die Abscheidezeit 4 min.

#### 5.4.2 Einfluss der Temperaturbehandlung auf die morphologischen Eigenschaften

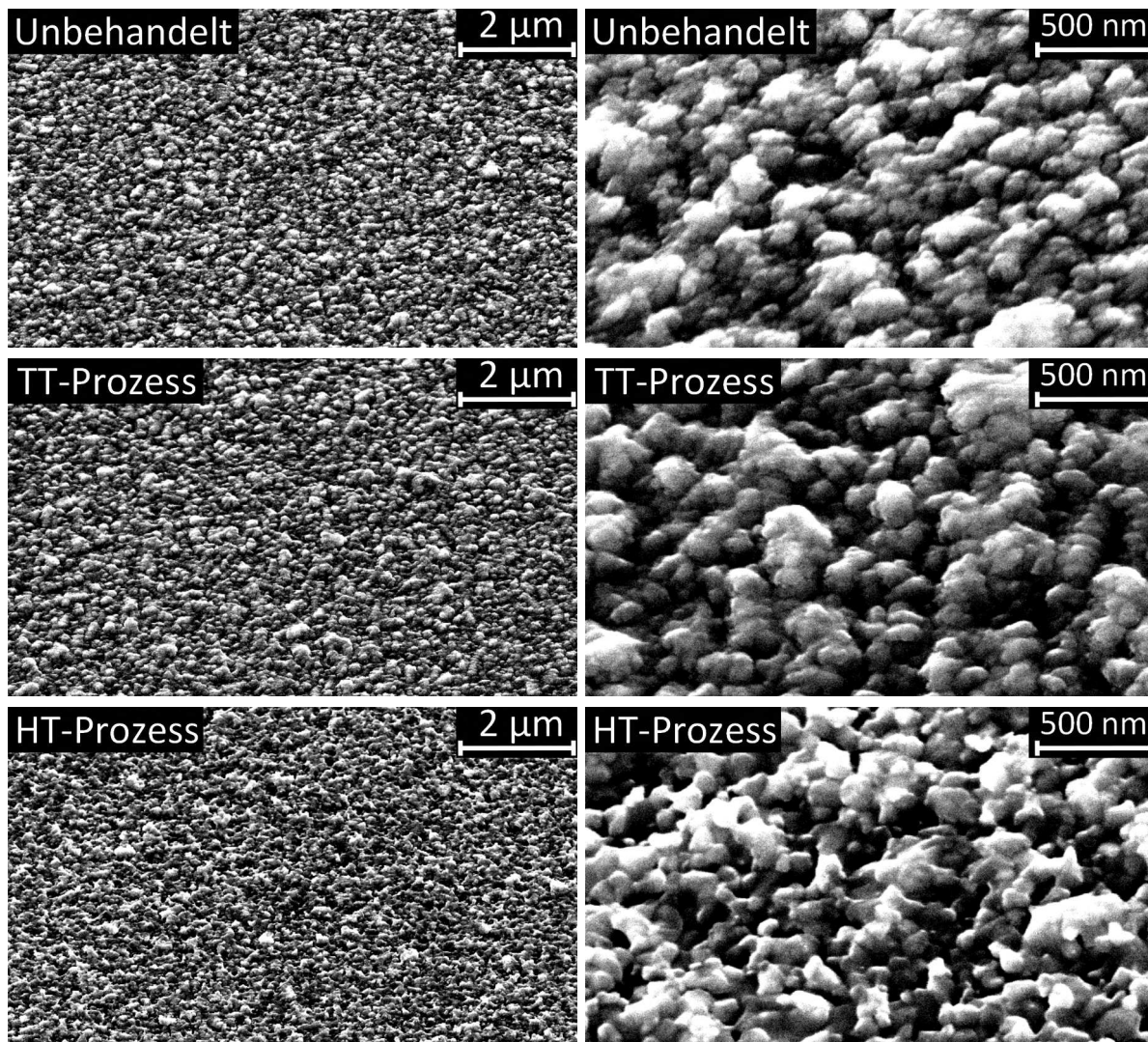
Ein Vergleich der REM-Aufnahmen (unter  $30^\circ$ -Verkipfung) einer unbehandelten Probe mit einer gemäß dem TT- bzw. HT-Prozess behandelten Probe ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Alle Proben wurden unter gleichen Bedingungen hergestellt – RT,  $T_{\text{Tiegel}} = 600^\circ\text{C}$  und Abstand 150 mm. Ein Unterschied in der Morphologie zwischen der unbehandelten und der TT-behandelten Probe ist prinzipiell nicht zu erkennen. Es scheint lediglich eine Abnahme der Dichte kleinen Körner oder Zunahme der Größe der kleinen Körner durch das Aufheizen zu geben. Ein Kornwachstum kann nicht beobachtet werden, da vermutlich die Temperatur hierfür nicht ausreichend ist.

Nach der HT-Behandlung hingegen ist eine deutliche Veränderung der Morphologie zu sehen. Es sind keine deutlichen Abgrenzungen zwischen den Körnern mehr vorhanden, die Körner haben sich zu größeren Agglomeraten verbunden oder zusammengezogen. Es geht daraus allerdings keine Kornvergrößerung hervor, wie bei solchen Temperaturen eventuell

vermutet werden könnte (sondern die ursprüngliche Korngröße blieb erhalten). Die Oberfläche erscheint unregelmäßiger und löchriger. Ein Abdampfen wird als Ursache aufgrund der Ergebnisse der Blindproben nicht in Betracht gezogen. Aus den AFM-Messungen an den entsprechenden Schichten ist kein Hinweis für einen Einfluss auf die Rauigkeit zu finden. Die bestimmten RMS-Werte lagen um 20 nm und sind in Tabelle 5.4 aufgelistet. Die unterschiedliche Morphologie nach den beiden Temperaturbehandlungen wird neben der Temperatur auf die unterschiedliche Haltezeit der Programme zurückgeführt.

**Tabelle 5.4.:** Zu Abb. 5.11 gehörige RMS-Rauigkeitswerte, wie sie aus AFM-Messungen bestimmt wurden.

Behandlung	RMS [nm] 5 $\mu$ m x 5 $\mu$ m	RMS [nm] 2 $\mu$ m x 2 $\mu$ m	Schichtdicke [nm]
unbehandelt	20,3	19,5	~80
TT	20,9	20,5	~130
HT	19,8	20,3	~80

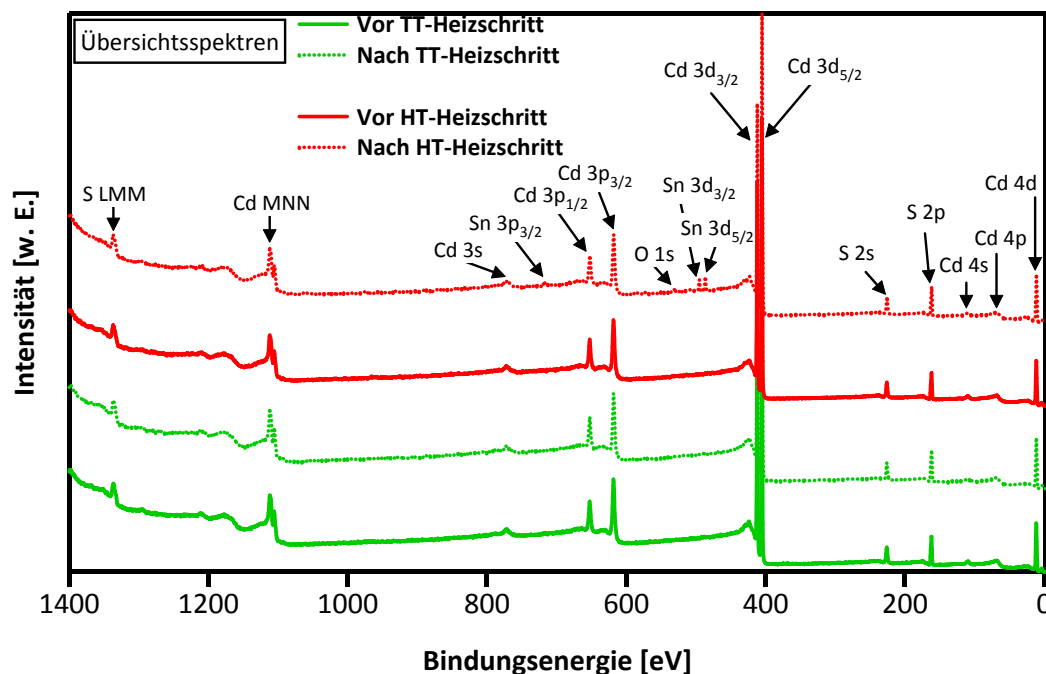


**Abbildung 5.11.:** Vergleich von REM-Aufnahmen einer unbehandelten Probe (oben), nach einer TT-Behandlung (Mitte) und nach einer modifizierten HT-Behandlung (unten). Die Aufnahmen wurden unter 30°-Verkipfung erstellt, um den Kontrast zu erhöhen. Die Schichten wurden jeweils bei RT, 150 mm Abstand und einer Tiegeltemperatur von 600 °C abgeschieden.

### 5.4.3 Einfluss der Temperaturbehandlung auf die chemischen, elektronischen und strukturellen Eigenschaften

#### Photoelektronenspektroskopie

Mögliche elektronische oder chemische Veränderungen nach einer Temperaturbehandlung wurden mittels PES untersucht. Hierfür wurden in-situ zwei Schichten jeweils vor und nach dem TT- bzw. HT-Heizschritt untersucht. Die Depositionsparameter wurden dabei jeweils konstant gehalten ( $T_{\text{Substrat}} = \text{RT}$ ,  $T_{\text{Tiegel}} = 600^\circ\text{C}$ ,  $d_{\text{Quelle-Substrat}} = 150\text{ mm}$  und  $t = 10\text{ min}$ ). In Abbildung 5.12 sind zunächst die Übersichtsspektren der Proben vor und nach der jeweiligen Temperaturbehandlung dargestellt. Nach dem HT-Heizschritt treten zusätzlich zu den erwarteten Cadmium- und Schwefel-Emissionen Zinn- und Sauerstoffemissionslinien auf. Da bei Schichtdicken um 80 nm davon ausgegangen werden kann, dass keine Substratemissionen mehr auftreten, bedeutet dies, dass durch das Heizen sehr dünne Bereiche oder gar Löcher entstanden sind. Vor dem Heizschritt wurden keine entsprechenden Substratemissionen gefunden (Abb. 5.12, „Vor HT-Heizschritt“). In diesem Zusammenhang kann die unregelmäßige Oberfläche, wie sie in den REM-Aufnahmen nach dem HT-Heizen (Abb. 5.11) gefunden wurde, auch als Hinweis auf „pin-holes“ verstanden werden.



**Abbildung 5.12.:** PE-Übersichtsspektren vor und nach dem Tempersschritt. Bei der Probe nach dem HT-Prozessschritt konnten Zinn- und Sauerstoffs substratemissionslinien identifiziert werden, was auf nicht homogen dicke Schichten oder gar Löcher in den Schichten schließen lässt.

Eine Übersicht zu den aus den PE-Detailspektren ermittelten Werten ist in Tabelle 5.5 gegeben, die zugehörigen Spektren sind im Anhang A.9 dargestellt. Vor den jeweiligen Prozessschritten beträgt die Bindungsenergie­differenz zwischen den Proben maximal 30 meV und das [Cd/S]-Verhältnis ist identisch, so dass von homogenen Abscheidebedingungen ausgegangen werden kann. Die Differenz  $\Delta E_B^{VB}(Cd3d_{5/2})$  ist mit 403,47 eV bzw. 403,51 eV relativ gering und fällt ähnlich zu den Messungen in den Kapiteln zum Einfluss der Substrattemperatur (5.2) und Tiegeltemperatur (5.1) mit 403,45 eV bis 403,48 eV aus und fügt sich damit ebenfalls in den von J. Fritsche beobachteten Bereich von  $403,47 \text{ eV} \pm 0,04 \text{ eV}$  ein [153].

Nach der Temperatureinwirkung unterscheiden sich die Werte sowohl untereinander als auch von den Ausgangsbedingungen. Eine TT-Behandlung führt zu einer Verschiebung von ca. 70 meV zu kleineren Bindungsenergien hin, die in allen Detailspektren konsistent auftritt. Da der Abstand  $\Delta E_B^{VB}(Cd3d_{5/2})$  gleich geblieben ist, kann von einer Reduzierung  $E_F - E_{VBM}$  ausgegangen werden. In der Tendenz scheint sich das [Cd/S]-Verhältnis von einem geringfügigen Cd-Überschuss zu stöchiometrisch hin zu ändern, wobei der Unterschied eher gering ausfällt. Zudem ist nicht klar, warum im Vergleich zu Kapitel 5.3.1 (Tiegel- und Substrattemperatur) ein Cd-Überschuss festgestellt wurde, obwohl die Depositionsparameter ähnlich gewählt wurden und dort jedoch stöchiometrische Schichten mit [Cd/S]-Werten von 1,35-1,38 erhalten wurden. Eine mögliche Erklärung hierfür könnten die unterschiedlichen Tiegelfüllstände sein. Der höhere Dampfdruck des Schwefels könnte dazu führen, dass Schwefel schneller aus dem Tiegel verdampft. Eventuell sind dadurch auch die leicht höheren VBM-Werte ( $\sim 50 \text{ meV}$ ) erklärbar.

Durch HT-Prozess fällt die Verschiebung sogar noch deutlicher aus. Hier verschieben sich die Bindungsenergien um etwa 180 meV zu kleineren Werten, so dass der Abstand  $E_F - E_{VBM}$  an der Oberfläche mit 1,97 eV noch geringer ausfällt. Wie bei der TT-Behandlung, ändert sich das [Cd/S]-Verhältnis in Richtung stöchiometrische Zusammensetzung, der Abstand  $\Delta E_B^{VB}(Cd3d_{5/2})$  fällt minimal größer aus, ist aber immer noch im Rahmen von  $403,47 \text{ eV} \pm 0,04 \text{ eV}$ . Die Substratsignale werden offenbar nicht durch die CdS-Schicht gedämpft, sondern es werden Löcher in der CdS-Schicht erhalten.

Wie zuvor bei den kathodenzerstäubten CdS-Schichten bei 300 °C Substrattemperatur beobachtet (Kap. 4.4.2) führt der anschließende Prozessschritt zu einer Verschiebung zu kleineren Bindungsenergien, so dass letztlich  $E_F - E_{VBM}$  an der Oberfläche abnimmt. Analog zu den gesputterten Schichten nimmt die Größe der Verschiebung mit steigender Temperatur des Folgeschrittes zu. Weiterhin kann auch hier eine Verbesserung der Homogenität und Kristallinität vermutet werden, da sich die vollen Halbwertsbreiten mit einer Temperaturbehandlung leicht verringern (wobei dies nach dem HT- stärker auftritt als nach dem TT-Prozess). Warum trotz dieser Verbesserung und dem zusätzlichen Abbau von Defektzuständen in der Bandlücke, wie es aus Abbildung 5.13 hervorgeht, zu einer Verschiebung von

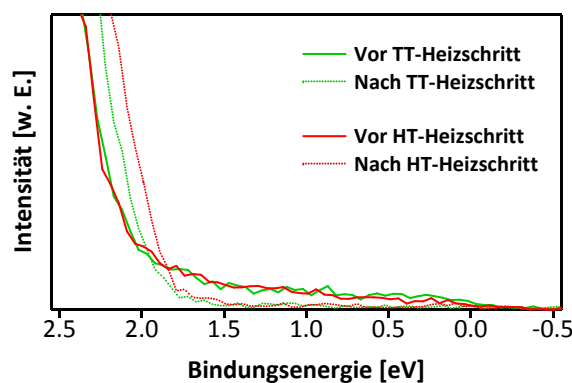
**Tabelle 5.5.:** Übersicht zur Bindungsenergie der Cd  $3d_{5/2}$ , S 2p-Emissionslinien und Valenzbandmaxima, ermittelt aus den PE-Detailspektren. Außerdem sind  $\Delta E_B^{VB}$ , sowie das [Cd/S]-Verhältnis in Abhängigkeit der Temperaturbehandlung und die Schichtdicke angegeben. Die Schichten wurden bei  $T_{Sub} = RT$ ,  $T_{Tiegel} = 600^\circ C$  und einem Abstand von 150 mm abgeschieden. An der Schicht nach dem HT-Prozess wurden Sn- und O-Emissionslinien gemessen, die auf eine nicht geschlossene Schicht hinweisen (markiert mit einem Stern (\*)).

Heizschritt	Bemerkung	Cd $3d_{5/2}$	S 2p	VBM [eV]	$\Delta E_B^{VB}(Cd3d_{5/2})$	[Cd/S] -	$d_{Schicht}$ [nm]
TT	vorher	405,62	162,00	2,15	403,47	1,40	$\sim 130$
	nachher	405,54	161,93	2,08	403,46	1,37	
HT	vorher	405,65	162,03	2,14	403,51	1,40	$\sim 80$
	nachher*	405,46	161,85	1,97	403,49	1,37	

$E_F$  zu kleineren Werten kommt, ist nicht nachvollziehbar. Bei der HT-Probe könnten die Zn- und O-Emissionslinien ursächlich sein.

In Abbildung 5.13 ist der Ausschnitt der VBM-Kante nochmals vergrößert dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, wie nach den Temperaturbehandlungen die Intensität auf 0 reduziert wird und somit die vorhandenen Defektzustände oberhalb der Valenzbandkante reduziert werden. Eigentlich wurde eine Verschiebung von  $E_F - E_{VBM}$  zu höheren Werten mit abnehmender Defektdichte erwartet, wie es auch bei den kathodenzerstäubten CdS-Schichten, die bei RT hergestellt wurden, nach einem TT-Schritt beobachtet wurde (siehe Abb. 4.21a).

Ein anderer Erklärungsansatz könnten aber auch intrinsische Defektniveaus im CdS selbst sein, die Auswirkungen auf  $E_F - E_{VBM}$  haben– entsprechend dem Mechanismus der Selbstkompensation (siehe Kapitel 2.1.1).

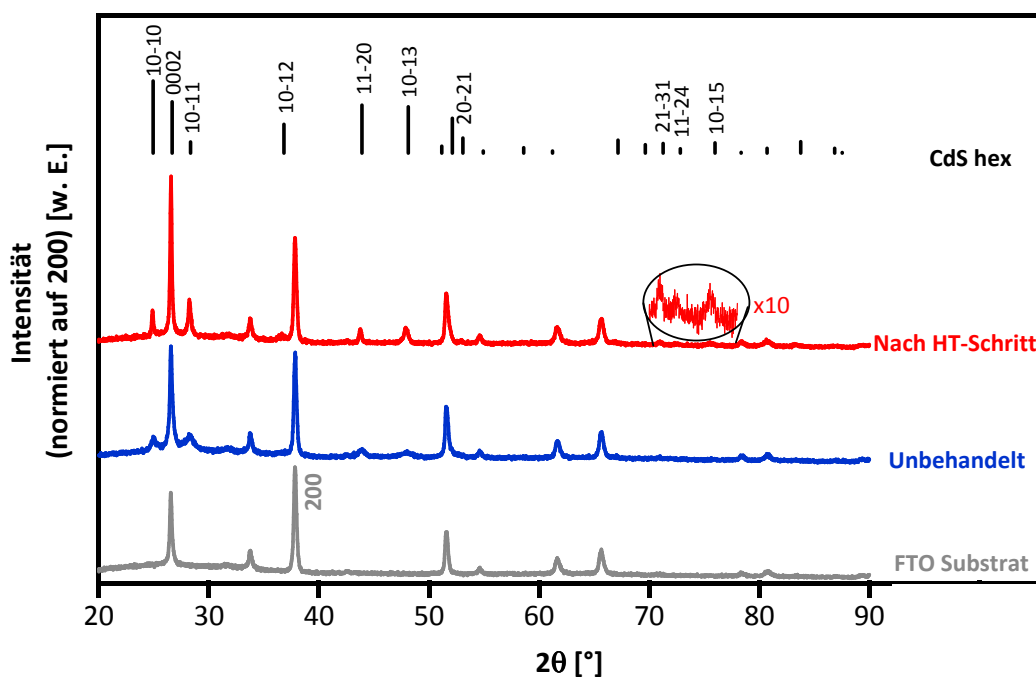


**Abbildung 5.13:** Ausschnitt aus dem VBM-Detailspektrum vor und nach den Folgeprozessschritten.

## Röntgenbeugung

Abbildung 5.14 zeigt eine Gegenüberstellung der auf den (200)-Substratreflex normierten Diffraktogramme von CdS-Schichten vor und nach dem HT-Prozessschritt. Die Röntgendiffraktogramme wurden wie zuvor in  $\theta/2\theta$ -Geometrie unter Verwendung von Cu  $K_\alpha$ -

Strahlung mit einem energiedispersivem Detektor aufgenommen. Die Indizierung der hexagonalen Reflexe in Abbildung 5.14 erfolgte nach [171], die Höhe der Linien entspricht dabei den relativen Intensitäten von Pulverproben. Die kubische Phase ist nicht aufgeführt, da diese nach einer Temperaturbehandlung in Stickstoffatmosphäre über 500 °C verschwindet, wie an CBD-Schichten gezeigt werden konnte [191, 218]. Da im vorliegenden Fall eine Temperatur von 520 °C verwendet wird, wird davon ausgegangen dass die kubische Phase ebenfalls nicht mehr vorhanden ist. Zur besseren Übersichtlichkeit ist das Diffraktogramm des Substrats mit abgebildet.



**Abbildung 5.14.:** Auf den 200-Substratreflex normierte Röntgendiffraktogramme von CdS-Schichten vor und nach einer HT-Behandlung. Die Diffraktogramme wurden in  $\theta/2\theta$ -Geometrie unter Verwendung von Cu  $K_\alpha$ -Strahlung mit einem energiedispersiven Detektor aufgenommen. Die Indizierung des hexagonalen CdS erfolgte anhand von Pulverbeugungsdaten [171].

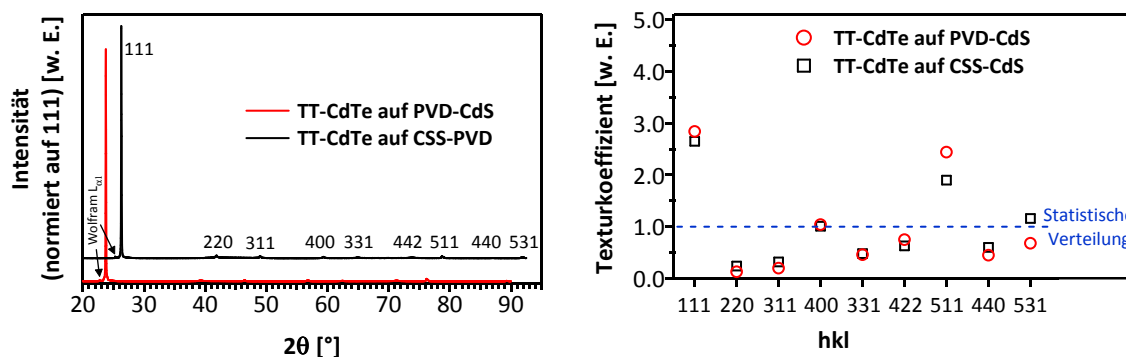
Alle Reflexe, die bei der unbehandelten Probe als hexagonale Reflexe identifiziert werden konnten, nehmen an Intensität zu und zeigen eine verringerte Halbwertsbreite durch die HT-Behandlung. Beides sind Hinweise auf die Zunahme der Kristallinität der Schichten, wie sie in der Literatur in der Regel nach Temperatur- bzw. Aktivierungsschritten für unterschiedlich hergestellte CdS-Schichten beschrieben wurden [152, 174, 185, 218, 220]. Die Schichtdicke der HT-Probe liegt dabei mit  $\sim 240$  nm unter derjenigen der unbehandelten Probe mit  $\sim 290$  nm. Nach dem HT-Schritt können bei größeren Winkeln (70–80°) noch zusätzlich der  $(21\bar{3}1)$ -,  $(11\bar{2}4)$ - und  $(10\bar{1}5)$ -Reflex zugeordnet werden (in 10-facher



Vergrößerung), was eine möglicherweise vorhandene Vorzugsrichtung reduzieren würde. Da die Schichten für eine Texturkoeffizientenbestimmung zu dünn sind, kann jedoch keine verlässliche Aussage diesbezüglich gemacht werden.

## CdTe-Wachstum

Das CdTe-Wachstum auf PVD-CdS wurde im Vergleich zum Wachstum auf CSS-Schichten untersucht. Die PVD-Schichten wurden bei  $T_{\text{Sub}} = \text{RT}$  abgeschieden, die CSS-Schichten bei  $T_{\text{Sub}} = 520^\circ\text{C}$ . Anschließend wurde TT-CdTe bei einer maximalen Substrattemperatur von  $340^\circ\text{C}$  aufgebracht. Die Röntgendiffraktogramme wurden in  $\theta/2\theta$ -Geometrie unter Verwendung von  $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung, eines energiedispersiven Detektors erhalten. Die Indizierung der Reflexe (Abbildung 5.15a) sowie die Gewichtung für die Texturkoeffizientenbestimmung (Abbildung 5.15b) erfolgte anhand von Pulverbeugungsdaten und deren relativen Intensitäten [193]. Zur besseren Übersicht sind die beiden Diffraktogramme auf den CdTe (111)-Reflex normiert und um  $2,5^\circ$  versetzt dargestellt. Theoretisch können neun Reflexe in diesem Winkelbereich vorkommen, so dass eine ideale Textur bei einem Texturkoeffizienten von 9 und eine statistische Verteilung der Orientierungen bei einem Texturkoeffizienten von 1 vorliegen würde.



**Abbildung 5.15.:** a) Diffraktogramme von  $5\ \mu\text{m}$  dicken TT-CdTe-Schichten auf PVD- und CSS-CdS (ohne Aktivierung). Die Diffraktogramme sind um  $2,5^\circ$  versetzt dargestellt. b) zugehörige Texturkoeffizienten. Die Gewichtung erfolgte anhand von relativen Pulverbeugungsdaten [193].

Anhand der Diffraktogramme (5.15a) können keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Bei beiden Proben ist der kubische (111)-Reflex am stärksten ausgeprägt, alle anderen Reflexe sind im Verhältnis nur schwach ausgeprägt. Zudem wurden ausschließlich kubische Reflexe identifiziert. Das CdTe wächst auch von Beginn in der kubischen Modifikation auf, wie anhand von dünnen Proben ( $d_{\text{CdTe}} = 500\text{ nm}$ ) festgestellt werden konnte. Der Reflex bei  $\sim 23^\circ$  ist auf ein Messartefakt aufgrund einer Wolfram  $L_{\alpha 1}$ -Strahlung zurück-

---

zuführen. Anhand der Texturkoeffizienten für CdTe auf PVD- und CSS-CdS aus Abbildung 5.15b bestätigt sich der Eindruck aus den Diffraktogrammen aus Abb. 5.15a. Es lag für beide Proben eine Textur in [111]- und [511]-Richtung vor, wobei die Ausprägung für PVD-Schichten geringfügig höher ausfiel.

Wie zuvor bei den kathodenzerstäubten CdS-Proben (siehe Abbildung 4.24) ergab sich kein signifikanter Unterschied des CdTe-Wachstums auf thermisch verdampften und CSS-CdS-Schichten. Im Gegensatz zu den Ergebnissen bei den HT-Schichten auf gesputtertem und CSS-CdS, bei denen eine Textur in [400]-Richtung vorlag, konnte bei TT-CdTe eine [111]-/ [511]-Vorzugsorientierung gefunden werden. Diese sollte nach Luschitz et al. [67] aber vermieden werden, da der Wirkungsgrad umso geringer ausfällt, je ausgeprägter die [111]-Textur bei CdTe ist. Auswirkungen der Aktivierung auf TT-CdTe wurden an dieser Stelle nicht untersucht. Jedoch erhielt J. Schaffner [121] nahezu identische Ergebnisse bzgl. HT- und TT-CdTe auf verschiedenen CdS-Schichten und TCO-Substraten (FTO und Aluminium dotiertes Zinkoxid, AZO). Durch die Aktivierung (bei 380 °C für 30 min) wechselte bei der Autorin die Textur in eine [400]-Richtung, so dass hierdurch  $\eta$  keinesfalls negativ beeinflusst werden sollte. Dieser Wechsel konnte auch anhand von REM-Querschnittsaufnahmen sichtbar gemacht werden. Demzufolge wird ein solcher Orientierungswechsel auch für PVD-Proben vermutet. Außerdem wurde ein entsprechender Wechsel von einer [111]-/ [511]-Textur zu einer [400]-Textur an (ebenfalls bei RT hergestellten)  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schichten mit TT-CdTe beobachtet (siehe Abbildung 6.10 in Kapitel 6.1).

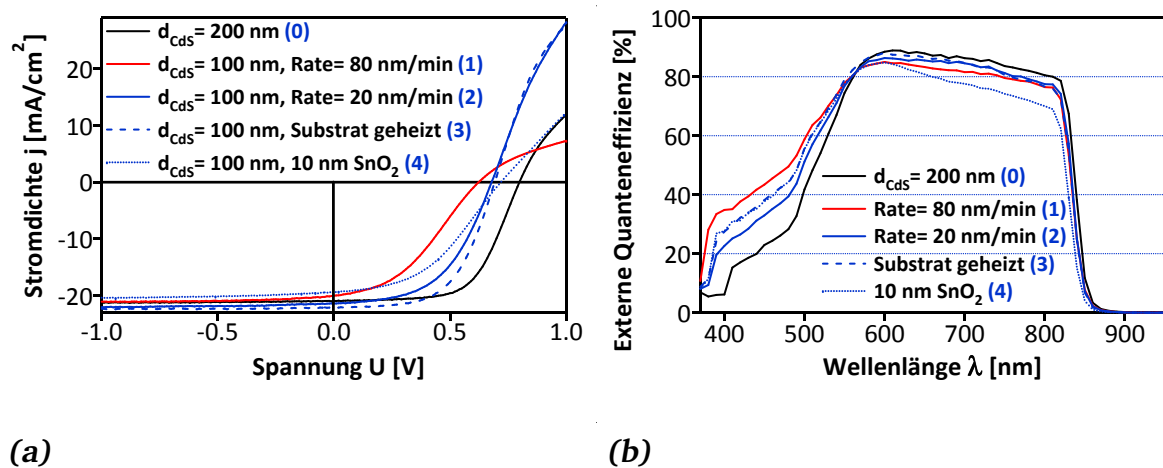
---

## 5.5 Solarzellen

---

Analog zu Untersuchungen zu Solarzellen mit kathodenzerstäubten CdS-Schichten (siehe Kapitel 4.5) wurden mit thermisch verdampften CdS-Schichten hergestellte Solarzellen charakterisiert. Hier wird die CdTe-Schicht per CSS bei Substrattemperaturen von maximal 340 °C (TT-Prozess) und einer Schichtdicke um 5  $\mu\text{m}$  abgeschieden. Auch hier wurde das Ziel angestrebt, die CdS-Schichtdicke auf 100 nm oder dünner zu reduzieren. Prinzipiell sollte dies möglich sein, da funktionierende Solarzellen mit entsprechenden PVD-CdS-Schichtdicken in der Literatur bereits beschrieben wurden [23, 36]. Ein weiterer Aspekt ist der Verbrauch von CdS während der  $\text{CdCl}_2$ -Aktivierung. Da sich PVD-CdS von CSS-CdS hinsichtlich Korngröße (PVD  $\sim$  100 nm vs. CSS  $\sim$  300 nm, nach [121]) und Morphologie (PVD runde Körner vs. CSS mit facettierter, stufiger Oberfläche, nach [121]) ist vorstellbar, dass weniger CdS durch Diffusion in CdTe während des Aktivierungsprozesses verbraucht wird, wie in [44, 74, 95, 121] dargestellt. Letztendlich könnten dünnere PVD-CdS-Schichten realisiert werden. Die fertig prozessierten Solarzellen wurden mithilfe von Stromdichte-Spannungs- ( $J$ - $U$ ) und externen Quanteneffizienzmessungen ( $EQE$ ) charakterisiert.

Als Referenzprobe (Probe (0)) dient eine Zelle mit einer 200 nm dicken PVD-CdS-Schicht. Sämtliche CdS-Schichten wurden bei RT und einem Abstand von 150 mm abgeschieden. Ausgehend hiervon wurde als nächster Schritt die Schichtdicke auf 100 nm reduziert. Begonnen wurde zunächst mit Proben, bei denen die Raten 80 nm/min (Probe (1)) und 20 nm/min (Probe (2)) für die CdS-Abscheidung betrugen. Da dies zu einer Reduktion des Wirkungsgrades führte, erfolgte vor der Abscheidung ein zusätzlicher Heizschritt auf 520 °C gemäß dem HT-Profil, um eine saubere Oberfläche zu erhalten (Probe (3)). Leider erwies sich auch diese Maßnahme als unzureichend, so dass als letzter Schritt eine zusätzliche sogenannte „Hoch-Ohmige“ SnO<sub>2</sub>-Pufferschicht (engl.: High Resistance Transparent buffer layer, HRT layer) getestet wurde (Probe (4)). Die einzelnen Kennlinien sind in den Abbildungen 5.16a (*J-U*-Messungen) und 5.16b (*EQE*-Messungen) zusammengefasst. Eine Übersicht der einzelnen Kennwerte mit Mittelwerten und Merkmalen findet sich in Tabelle 5.6.



**Abbildung 5.16.:** a) *J-U*- und b) *EQE*-Messungen an Zellen mit verschiedenen CdS-Schichten und TT-CdTe. Die Aktivierung erfolgte jeweils bei 390 °C für 35 min, außer bei (2), die für 27,5 min aktiviert wurde. Die Zellen wurden mittels NP-Ätze und einem Gold-Rückkontakt vervollständigt.

**Tabelle 5.6.:** Aus den *J-U*-Messungen bestimmte Kenngrößen der Solarzellen mit verschiedenen PVD-CdS-Schichten. Proben (1)–(4) weisen eine CdS-Schichtdicke von 100 nm auf. Bei Probe (3) und (4) betrug die Rate 20 nm/min. In Klammern sind die Mittelwerte der funktionierenden Zellen angegeben.

CdS	$\eta$ [%]	$J_{SC}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$U_{OC}$ [V]	$FF$ [%]	Bemerkung (Zellen, $R_s$ [Ωcm <sup>2</sup> ])
(0) $d_{\text{CdS}} = 200$ nm	10,4 (9,8)	-20,9 (-20,3)	0,8 (0,79)	62 (61)	6 Zellen, 9
(1) 80 nm/min	4,8 (4,3)	-20,0 (-19,77)	0,62 (0,58)	39 (37)	2 Zellen, -
(2) 20 nm/min	7,5 (6,9)	-21,4 (-20,2)	0,68 (0,68)	52 (50)	2 Zellen, -
(3) Substrat geheizt	8,8 (7,5)	-22,1 (-21,1)	0,69 (0,65)	58 (55)	6 Zellen, 9
(4) 10 nm SnO <sub>2</sub>	6,1 (4,72)	-19,4 (-17,7)	0,72 (0,66)	44 (40)	9 Zellen, 23

---

Obwohl theoretisch mit nur 100 nm CdS eine höhere Lichtausbeute erzielt werden sollte und damit ein höherer Kurzschlussstrom, konnte dies hier nur bedingt beobachtet werden. Im Fall der hohen Rate (Kennlinie (1)) trat sogar eine Verschlechterung der Stromdichte  $J_{SC}$  im Vergleich zur doppelt so dicken Referenzschicht (Kennlinie (0)) ein. Bei der niedrigen Rate (Kennlinie (2)) zeigte sich im Mittel keine Änderung von  $J_{SC}$ . Insgesamt reduzierte sich der Wirkungsgrad durch die Schichtdickenreduzierung, was hauptsächlich auf die Verschlechterung von  $U_{OC}$  und  $FF$  zurückzuführen ist. Darüberhinaus reduzierte sich die Anzahl der funktionierenden Solarzellenpixel pro Probe.

Der Unterschied zwischen den Raten ist mit den einzelnen Eigenschaften der Schichten erklärbar. Defekte im Material bei hohen Raten wirken sich negativ auf Transmissions- (braune Schichten), elektronische (geringerer  $E_F - E_{VBM}$ -Abstand) und morphologische Eigenschaften (zusätzliche Korngrenzen durch viele kleine Körner, rauhe Schichten) aus.

Um die Oberflächen der Substrate frei von Adsorbaten und anderen Verunreinigungen zu erhalten, wurde ein zusätzlicher Heizschritt gemäß dem HT-CdTe-Prozess vor der CdS-Abscheidung durchgeführt (Rate: 20 nm/min), wie es bei der CSS-Abscheidung üblicherweise eingesetzt wird (Kennlinie (3)). Die Reinigungsprozedur der Glassubstrate reicht nicht aus, um die für Solarzellen notwendigen sauberen Oberflächen zu erhalten. J. Fritsche zeigte, dass Heizen im Vakuum Adsorbate an der Oberfläche reduziert [153] und somit schließlich bessere Solarzellenkenngrößen erwartet werden können.

Das Heizen wirkt sich positiv auf die Homogenität aus, wie an der gestiegenen Zahl funktionierender Solarzellen pro Probe gesehen werden kann (siehe Tabelle 5.6). Außerdem erhöht sich die Stromdichte und der Füllfaktor im Vergleich zum nicht geheizten Substrat ( $U_{OC}$  bleibt unverändert). Als Ergebnis steigt  $\eta$  um über 1 % auf 8,8 %, erreicht aber dennoch nicht den Wert von 10,4 % der Referenzprobe, da vor allem die Differenz von über 100 mV bei  $U_{OC}$  und der leicht schlechtere Füllfaktor zu negativ ins Gewicht fallen. Im Wesentlichen wird davon ausgegangen, dass die saubere Oberfläche zu besseren Transporteigenschaften der Ladungsträger (weniger Störstellen bzw. Fallen) an der TCO/CdS-Grenzfläche führt.

Als letzte Maßnahme, um bessere Wirkungsgrade mit 100 nm dicken PVD-CdS-Schichten zu erzielen, wurde eine HRT-Schicht zwischen TCO und CdS (Rate: 20 nm/min) eingeführt (Kennlinie (4)). Es handelt sich dabei um eine 10 nm dicke  $\text{SnO}_2$ -Schicht, was im Gegensatz zu den bisher verwendeten kommerziellen Substraten auf Substrate mit TCO-Schichten ohne zusätzlichen kommerziellen Puffer abgeschieden wurde. Durch die Einführung einer HRT-Schicht soll gerade bei dünnen CdS-Schichtdicken ( $d_{\text{CdS}} < 100$  nm) ein negativer Einfluss auf  $U_{OC}$  und  $FF$  durch sogenannte „schwache Dioden“ (oder gar Kurzschlüsse) verhindert werden, wie in [23, 221–224] experimentell gezeigt und in [225, 226] theoretisch berechnet. Ferekides et al. zeigten, dass mit unterschiedlichen Pufferschichten ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,

---

$\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ), je nach Schichtdicke, sogar eine Verbesserung bei  $U_{OC}$  und  $FF$  erreicht werden kann [221]. Auch die von Wu et al. produzierten Solarzellen beinhalteten eine  $\text{Cd}_2\text{ZnO}_4$ -Pufferschicht zwischen dem TCO (in diesem Fall  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ) und der CdS-Schicht, die zur Verbesserung der genannten Kenngrößen beitrug [222, 223]. Auch in Arbeiten von McCandless et al. konnten bessere Wirkungsgrade erreicht werden, wenn zusätzliche HRT-Schichten ( $\text{SnO}_2$ ) bei sehr dünnem CdS ( $<20\text{ nm}$ ) verwendet wurden [23]. Heo et al. [224] argumentieren, dass der Gewinn an  $U_{OC}$  auf geringere Rekombinationsströme durch Reduzierung des Sperrsättigungsstroms  $J_0$  (Dunkelstrom) zurückzuführen ist. Theoretische Berechnungen von Rau et al. und Grabitz et al. untermauern diese Annahmen zu den experimentellen Befunden. Gerade bei inhomogenen Bauteilen führt ein zusätzlicher Serienwiderstand durch eine „Hoch-Ohmige“-Pufferschicht zur Verbesserung der Homogenität und Verminderung des Einflusses von „schwachen Dioden“/ Kurzschlüssen [225, 226].

Auch die Industrie versucht dieser Tatsache Rechnung zu tragen und bietet entsprechende Substrate mit vermeintlichen  $\text{SnO}_2$ -HRT-Schichten an; jedoch ist fraglich, ob die verfügbaren Substrate wirklich HRT-Schichten aufweisen. Wie anhand von PES-Untersuchungen von Fuchs et al. [227] festgestellt wurde, wiesen Substrate keine entsprechende „Hoch-Ohmige“-Pufferschicht an der Oberfläche auf, sondern eine ebenfalls gut leitfähige  $\text{SnO}_2$ -Schicht.

Mit der in dieser Arbeit selbst hergestellten Pufferschicht ist deutlich die Verbesserung der Homogenität (9 funktionierende Zellen;  $\eta$  schwankte dabei zwischen  $\sim 3,2\%$  und  $6,1\%$ ) und die Zunahme des Serienwiderstandes  $R_s$  zu erkennen (von  $9\ \Omega/\text{cm}^2$  auf  $25\ \Omega/\text{cm}^2$ ). Wie aufgrund der experimentellen und theoretischen Ergebnissen aus der Literatur angenommen, wirkt sich die zusätzliche Schicht zwischen dem Frontkontakt und dem CdS positiv auf  $U_{OC}$  aus. Allerdings nimmt  $J_{SC}$  und vor allem  $FF$  ab, so dass der Wirkungsgrad im Endeffekt auf  $6,6\%$  reduziert wird und damit deutlich niedriger ausfällt als bei einem lediglich geheizten Substrat. Die massive Abnahme von  $FF$  ist überraschend und steht den Beobachtungen in der Literatur entgegen.

Zusammenfassend lassen sich somit folgende Trends festhalten:

- Niedrige Raten führen zu einem höheren Wirkungsgrad als hohe Raten
- Heizen des Substrats vor der Abscheidung wirkt sich positiv auf den Wirkungsgrad und die Homogenität der Zellen aus
- Einführung einer HRT-Schicht, in diesem Fall  $10\text{ nm}$   $\text{SnO}_2$ , reduziert die Zahl an Ausfällen pro Probe, verringert allerdings auch den Wirkungsgrad (vor allem wegen der Abnahme von  $FF$ )

---

Die Gründe für die Abnahme des Wirkungsgrades durch eine Schichtdickenreduktion können vielfältig sein. Auffällig ist zunächst einmal die relativ hohe Abnahme von  $U_{OC}$  und  $FF$  mit abnehmender Schichtdicke. Wie bereits in Kapitel 4.5 erwähnt, berichten auch andere Autoren von entsprechenden Einbrüchen von  $\eta$  gerade bei Zellen mit dünnen CdS-Schichten [19–23]. Die Ursachen können, neben dem simplen Auftreten von Löchern in den Schichten, eine Abnahme der Kristallinität der CdTe-Schicht [21], eine stärkere Durchmischung an der CdS/CdTe-Grenzfläche [22] oder auch die Zunahme des Sperrsättigungsstroms  $J_0$  mit abnehmender CdS-Schichtdicke sein [21, 224].

Mithilfe der EQE-Messungen aus Abbildung 5.16b sollen genauere Aussagen bezüglich der hier möglicherweise auftretenden Verlustmechanismen gemacht werden. Obwohl die Schichtdicken bei den Kennlinien (1)–(4) nominell gleich sind, ist eine unterschiedlich hohe Quantenausbeute im Bereich bis 500 nm offensichtlich, wobei alle Kennlinien in diesem Bereich höhere Werte als die Referenzprobe (Kennlinie 0) zeigen. Die bessere Quanteneffizienz im Vergleich zur Referenzprobe wird durch die verringerte CdS-Schichtdicke hervorgerufen, da weniger Licht absorbiert wird. Die Unterschiede zwischen den Proben (1)–(4) wird auf einen unterschiedlich starken CdS Verbrauch während der Aktivierung zurückgeführt, der je nach Depositionsparameter unterschiedlich ausfallen kann, wie es auch von J. Schaffner beobachtet wurde [121]. Es ist vorstellbar, dass bei der Probe mit der hohen Rate, aufgrund der vielen kleinen Körnern, eine höhere Durchmischung der CdS/CdTe-Grenzfläche stattfindet und damit mehr CdS verbraucht wird.

Das Ansteigen der Quantenausbeute und die Verschiebung zu kleineren Wellenlängen zwischen 500 nm und 560 nm mit abnehmender Dicke konnte auch bei Nakamura et al. [21] und Granata et al. [19] beobachtet werden.

Die durchweg schlechtere Ausbeute im Wellenlängenbereich von 560 nm bis 850 nm für die dünneren Schichten könnte auf einer Abnahme der Kristallinität des CdTe beruhen, wie sie von Nakamura et al. vorgeschlagen wird [21]. Die Autoren führen die Abnahme auf eine veränderte Struktur des CdTe zurück, da mit dünner werdendem CdS auch dessen Korngröße abnimmt und somit das CdTe-Wachstum beeinflusst wird. Weiterhin reduziert sich der Anteil  $x$  in  $CdS_xTe_{1-x}$  bei Reduzierung der Schichtdicke, so dass weniger Durchmischung stattfindet und somit mehr Spannungen an der Grenzfläche resultieren. Damit treten womöglich mehr Grenzflächenzustände auf, die die Rekombinationswahrscheinlichkeit erhöhen. Auf der anderen Seite argumentieren McCandless et al. [22] entgegengesetzt. Bei dünneren CdS-Schichten gibt es den Autoren zufolge mehr Interdiffusion, was letztlich in kleineren CdTe-Bandlücken (Verschiebung zu größeren Wellenlängen) und damit in geringeren  $U_{OC}$ -Werten resultiert.

Es ist möglich, dass eine geringere Kristallinität der CdTe-Schicht hier auch den Grund für die Abnahme der Quanteneffizienz darstellt. Mit Bestimmtheit kann jedoch keine Aussage hierzu getroffen werden, da keine Röntgenbeugungsdaten vorliegen. Allerdings ist eine Ab-



---

nahme des absoluten *EQE*-Signals an der CdTe-Bandkante ( $\lambda \sim 850$  nm) erkennbar, so dass eine Reduktion der Kristallinität in Betracht gezogen werden kann. Weiterhin könnte auch eine Zunahme der Rekombination (bzw. von  $J_0$ ) im CdTe für die Abnahme an der CdTe-Bandkante ursächlich sein. Neben der Abnahme der Quanteneffizienz ist eine Verschiebung der CdTe-Absorptionskante (um knapp 10 nm) zu kleineren Wellenlängen zu erkennen. Eine vermehrte Durchmischung wird somit ausgeschlossen, da die Absorptionskante des CdTe mit abnehmender Dicke nicht zu größeren Wellenlängen schiebt, sondern zu kleineren. Dadurch erscheint eine eher geringere Durchmischung wahrscheinlicher, die dann ebenfalls eine Erhöhung von  $J_0$  zur Folge hätte. Dies sollte wiederum in höheren Spannungen resultieren, was so allerdings in den *J-U*-Kennlinien nicht beobachtet wurde (Abb. 5.16a). Gegen eine stärkere Interdiffusion spricht auch die fehlende Abnahme des *EQE*-Signals im Wellenlängenbereich um 580 nm, wie es für  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  mit seiner im Vergleich zu reinem CdS kleineren Bandlücke der Fall wäre. Das schlechtere Abschneiden der Probe mit einer HRT-Schicht könnte mit einer weiter verminderten CdTe-Kristallinität erklärbar sein, da weder das Wachstum von CdS auf der zusätzlichen Pufferschicht, noch das Wachstum des darauf folgenden CdTe auf CdS bekannt sind.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass der Gewinn von  $J_{SC}$  bei kleinen Wellenlängen durch eine Schichtdickenreduktion weitestgehend durch Verluste in der CdTe-Schicht und durch eine Absorption bei kleineren Wellenlängen (großen Energien) im Vergleich zur Referenzprobe kompensiert wird. Eine deutliche Steigerung von  $J_{SC}$  konnte lediglich mit dem geheizten Substrat erzielt werden.

Da der Fokus auf 100 nm dicken CdS-Schichten lag, diese aber nur unbefriedigende Ergebnisse lieferten, wurde auf weitere Untersuchungen zur möglichen Abhängigkeit von CdS-Abscheideparametern auf den Wirkungsgrad verzichtet. Als abschließendes Fazit kann festgehalten werden, dass eine Reduzierung der CdS-Schichtdicke auf 100 nm mittels PVD-Schichten unter Beibehaltung des Wirkungsgrades nicht ohne Weiteres realisiert werden konnte, wie dies bei den kathodenzerstäubten Schichten der Fall war (siehe Kapitel 4.5).

---

## 5.6 Zusammenfassung

---

---

### Optische, morphologische, elektronische und strukturelle Eigenschaften

---

Die PVD-CdS-Schichten wurden wie zuvor die kathodenzerstäubten CdS-Schichten mithilfe verschiedener Analysemethoden (PES, XRD, REM, AFM und Transmissionsmessungen) auf ihre optischen, morphologischen, elektronischen und strukturellen Eigenschaften untersucht. Komplette Solarzellen mit CSS-CdTe ( $T_{\text{Substrat}} \leq 340^\circ\text{C}$ ) wurden ebenfalls gefertigt. Die Aktivierung erfolgte in der Regel für 35 min bei  $390^\circ\text{C}$  an Atmosphäre und der Rück-



---

kontakt erfolgte durch Ätzen (NP-Ätze) und Sputtern von Gold. Die Eigenschaften wurden in Abhängigkeit der Tiegel- und Substrattemperatur untersucht.

Anhand von optischen Transmissionsmessungen an PVD-CdS-Schichten konnte beobachtet werden, dass eine höhere Substrattemperatur sich positiv auf die Transmission bei kleinen Wellenlängen ( $\lambda < 500$  nm) auswirkt. Eine Verschiebung zu kleineren Wellenlängen mit steigender Temperatur wird ebenfalls vermutet, jedoch konnte keine eindeutige Aussage durch die unterschiedlichen Schichtdicken getroffen werden.

Zu hohe Tiegeltemperaturen und damit hohe Raten führten zu braunen Schichten und dementsprechend zu schlechten Transmissionseigenschaften. Dies wird mit einer hohen Defektdichte in der Bandlücke erklärt, die die Absorption erhöht.

In REM-Aufnahmen erscheinen die Schichten bei verschiedenen Tiegeltemperaturen dicht. Die Korngröße liegt im Bereich 100 nm bis 200 nm, wobei die niedrigste Rate (8 nm/min) abgerundete Körner aufwies. Bei der höchsten Rate (85 nm/min) hingegen betrug die Korngröße  $\sim 100$  nm, wobei auch viele kleinere Körner zu finden waren.

Mit zunehmender Substrattemperatur sind Bereiche auf den Schichten zu finden, die auf Löcher hinweisen. Die Körner bzw. Korngrenzen sind mit steigender Temperatur nicht mehr so deutlich zu erkennen. Eventuell ist die Haftung der Schichten auf dem TCO-Substrat vermindert, da keine zusätzliche Reinigung der Oberfläche (Abdampfen von Adsorbaten) durch hohe Temperaturen, wie beim CSS-Prozess, stattfindet.

AFM-Messungen zeigten keinen deutlichen Einfluss der Tiegeltemperatur auf die Rauigkeit, unter Umständen weisen hohe Raten eine geringfügig höhere Rauigkeit auf. Die Rauigkeiten wiesen dabei Werte in der Größenordnung des Substrats auf.

Die Schichten wurden mit steigender Substrattemperatur glatter, wobei die Werte unter denen des Substrats lagen.

Aus PES-Untersuchungen ging hervor, dass mit steigender Tiegeltemperatur geringere Bindungsenergien und  $E_F - E_{VBM}$ -Abstände gemessen wurden. Die Differenz wurde dabei zu 200 meV bestimmt ( $T_{\text{Tiegel}} = 600^\circ\text{C}$  vs.  $700^\circ\text{C}$ ). Ein Cd-Überschuss bei der höchsten Rate wird mitverantwortlich für die bei den Transmissionsmessungen erwähnten Defekte in der Bandlücke gemacht. Durch diesen Überschuss weicht auch der Abstand zwischen dem Cd  $3d_{5/2}$ -Kernniveaus und dem Valenzbandmaximum ( $\Delta E_B^{VB}(\text{Cd } 3d_{5/2})$ ) von den übrigen Werten der niedrigen Raten ab. Neben eines kleineren  $E_F - E_{VBM}$ -Abstandes bei hohen Tiegeltemperaturen wiesen zudem die Detailspektren eine größere volle Halbwertsbreite (FWHM) auf, was auf eine schlechtere Kristallinität hindeutet.

Höhere Substrattemperaturen (niedrige Rate) führen zu einem größeren Abstand  $E_F - E_{VBM}$

---

und zu höheren Bindungsenergien der Emissionslinien. Die Differenz lag allerdings nur bei  $\sim 60$  meV, und eine Änderung der Stöchiometrie trat nicht auf.

Mithilfe von Röntgenbeugungsmessungen (XRD) wurde eine geringe Zunahme der [0002]-Textur mit steigender Substrattemperatur bestimmt, da alle anderen Reflexe mit steigender Temperatur an Intensität verloren. Genaue Aussagen sind aber nicht möglich, da keine Texturkoeffizienten berechnet wurden. Die Tiegeltemperatur zeigte keinerlei Einfluss auf die Diffraktogramme.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass niedrigere Raten, also niedrigere Tiegeltemperaturen bzw. höhere Substrattemperaturen, für die Eigenschaften der PVD-CdS-Schichten in Solarzellen von Vorteil sein sollten. Zum einen ergeben niedrigere Raten bessere optische Eigenschaften der PVD-CdS-Schichten und weisen zudem eine geringere Rauigkeit auf. Zum anderen wiesen Proben, die mit niedriger Rate hergestellt wurden, eine um bis zu 200 meV höheren Abstand  $E_F - E_{VBM}$  im Vergleich zu hohen Raten auf, wobei ein maximaler Wert von  $E_F - E_{VBM} = 2,1$  eV erreicht wurde. Mit höheren Substrattemperaturen kam es vermehrt zur Ausbildung von Löchern („pin-holes“), die zu Kurzschlüssen bzw. „schwache Dioden“ führen können, wie in REM-Aufnahmen festgestellt werden konnte.

---

### Prozessstabilität

---

Der Einfluss der nachfolgenden CdTe-Abscheidung auf PVD-CdS-Schichten wurde untersucht. Wie bei den kathodenzerstäubten CdS-Schichten wurde sowohl der Einfluss der HT- als auch TT-CdTe-Abscheidung untersucht. Ein Abdampfen des PVD-CdS während des HT CdTe-Depositionsprozess konnte explizit ausgeschlossen werden.

Wie zu erwarten verbessert sich die Transmission der Schichten nach den beiden Temperaturbehandlungen, was auch durch das Aufhellen der Schichten zu erkennen war. Bemerkenswert ist vor allem der Farbwechsel einer braunen Schicht, die nach der HT-Behandlung gelb war.

REM-Aufnahmen zeigten nach der TT-Behandlung keine Änderung. Nach dem HT-Prozess trat eine Änderung der Morphologie auf. Zwischen den Körnern sind keine deutlichen Abgrenzungen mehr zu erkennen und die Körner scheinen sich zu Agglomeraten zusammenzuziehen, wobei keine Kornvergrößerung auftrat. Die Oberfläche erscheint löchriger, was sich negativ auf die Solarzeleigenschaften auswirken könnte. Ein Einfluss auf die Rauigkeit der Schichten konnte anhand von AFM-Messungen nicht beobachtet werden.

---

Mittels PES wurde nach dem TT-Prozess eine Verschiebung der Emissionslinien und Valenzbandkante um 70 meV zu kleineren Bindungsenergien beobachtet. Durch den HT-Prozess kam es sogar zu einer Verschiebung um 180 meV zu kleineren Werten, wobei die Ausgangswerte jeweils bei  $E_F - E_{VBM} = 2,15$  eV lagen. Somit könnte durch den Folgeschritt  $U_{OC}$  verringert werden. Zu erwähnen ist auch, dass durch die HT-Behandlung Löcher oder zumindest dünne Bereiche auf der Probe entstehen, da bei Schichtdicken von 80 nm Substratmissionen gefunden werden konnten, die eigentlich nicht mehr messbar sein sollten, zumal die CdS-Schichten optisch sichtbar waren. Weiterhin konnte ein Abbau von Defekten in der Bandlücke nach beiden Temperaturprozessen an VBM-Detailspektren identifiziert werden. Außerdem verbesserte sich die Kristallinität der Schichten, da die vollen Halbwertsbreiten der Emissionslinien abnahmen.

Die Zunahme der Kristallinität konnte auch mittels XRD-Messungen nachgewiesen werden, da sowohl die Intensität zu- als auch FWHM der Reflexe abnahm. Weiterhin waren zusätzliche Reflexe nach beiden Behandlungen identifizierbar.

TT-CdTe wuchs auf den PVD-Schichten, ebenso wie auf CSS-CdS, zunächst mit einer [111]-/ [511]-Vorzugsorientierung auf. Es kann jedoch vermutet werden, dass durch die Aktivierung eine Umorientierung in eine [400]-Textur auftrat.

---

## Solarzellen

---

Es wurden keine Solarzellen mit 100 nm dicken, thermisch verdampften CdS-Schichten erhalten, die einen besseren Wirkungsgrad (beste Zelle 8,8 %) als die Referenzzelle mit 200 nm PVD-CdS (10,4 %) aufwiesen. Hauptsächlich lag dies an Verlusten an  $U_{OC}$  und  $FF$ , die nicht durch Verbesserungen in  $J_{SC}$  kompensiert werden konnte. Aus EQE-Messungen wurde vermutet, dass ein weniger kristallines CdTe mit erhöhter Rekombination und geringerer Kristallinität dafür verantwortlich ist. Dennoch zeigte sich, dass Schlussfolgerungen aus Einzeluntersuchungen (Transmission, REM, AFM, PES, XRD) sich im Wirkungsgrad fertiger Solarzellen widerspiegeln. So wiesen, wie erwartet, Solarzellen mit CdS, das mit niedrigen Raten hergestellt wurde einen höheren Wirkungsgrad auf als Solarzellen mit CdS, das mit hohen Raten hergestellt wurde. Ein zusätzlicher Heizschritt zur Reduktion von Adsorbaten auf der Substratoberfläche verbesserte den Wirkungsgrad und die Homogenität der Solarzellen. Eine HRT-Schicht zwischen TCO und CdS führte nicht zum gewünschten Erfolg. In Ansätzen zeigte sich eine Verbesserung von  $U_{OC}$ , entgegen der Annahmen verringerte sich aber  $FF$ .

## 6 Thermisch verdampfte $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schichten

Ein weiterer Ansatz zur Verbesserung des Wirkungsgrades der CdTe-Zellen soll in diesem Kapitel diskutiert werden. Neben dem Bestreben dünne, aber dichte CdS-Schichten herzustellen sollte der Einfluss einer zusätzlichen gradierten  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Zwischenschicht zwischen CdS- und CdTe-Schichten in dieser Arbeit untersucht werden. Durch die Abscheidung dieser Zusatzschicht sollte vor allem die Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$  erhöht werden, indem die Gitterfehlانpassung zwischen CdS und CdTe von  $\sim 10\%$  [38, 94] reduziert bzw. vollständig umgangen wird und somit weniger Defekte an der Grenzfläche vorhanden sind. Zwar wird davon ausgegangen, dass durch den Aktivierungsschritt eine Durchmischung an der CdS-CdTe-Grenzfläche stattfindet [38, 73–79], jedoch wird der Nachweis durch Sputtertiefenprofile (entweder Photoelektronen-, Augerelektronen-Spektroskopie oder SIMS) erbracht, bei denen ein Durchmischungseffekt an der Oberfläche generell nicht auszuschließen ist. Daneben spielen auch noch die Wirkungsquerschnitte der einzelnen Komponenten beim Sputtern eine wichtige Rolle, ebenso wie Rauigkeiten, die das Ergebnis verfälschen könnten. Meist ist von „Schwefel-reichen CdTe-Schichten“ bzw. von „Tellur-reichen CdS-Schichten“ die Rede, quantifizierte Angaben aus verschiedenen Analysemethoden (Transmissionselektronenmikroskopie, Elektrolyt-Elektroabsorption-Spektroskopie, Elektroreflexions-Spektroskopie und Röntgenbeugungsmessungen) zeigten jedoch lediglich  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schichten mit  $x \sim 0,06$  [7, 53, 68, 228, 229] bzw.  $\text{CdTe}_y\text{S}_{1-y}$ -Schichten mit  $y = 0,04$  [228]. Diese Mischphasen sind stabil, wie das Phasendiagramm bei entsprechend tiefen Temperaturen ( $\sim 400^\circ\text{C}$ ) zeigt [81]. Gemäß Toyama et al. [229] und Duffy et al. [228] handelt es dabei nicht um gradierte Schichten, sondern um Schichten mit genau einer Zusammensetzung ( $\text{CdTe}_{0,95}\text{S}_{0,05}$ ). Die Autoren führen dies auf eine geringe Signalverbreiterung in Elektroreflexions-Spektroskopie-Messungen zurück. Lane et al. [77] und Rogers et al. [230] beobachteten, dass eine  $\text{CdCl}_2$ -Aktivierung einer 400 nm dicke CdTe-Schicht auf CdS zu einer vollständigen Umwandlung zu  $\text{CdTe}_{0,94}\text{S}_{0,06}$  und  $\text{CdS}_{0,93}\text{Te}_{0,07}$  führte. Es wäre mit einer durchgängig gradierten Schicht ( $0 \leq x \leq 1$ ) vorstellbar,  $J_{SC}$  und damit  $\eta$  zu erhöhen, da weniger Rekombination an Defekten, hervorgerufen durch die Gitterfehlانpassung, erwartet wird.

Als weiterer Punkt wurde berücksichtigt, dass die Durchmischung an der Grenzfläche bei der Aktivierung von den Eigenschaften der CdS-Schicht abhängig ist [44] und somit letztlich auch der CdS-Verbrauch. Durch die Abscheidung einer gradierten  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -

---

Zwischenschicht könnte demnach ein Verbrauch von CdS reduziert oder gar verhindert werden und die CdS-Schichtdicke dadurch verhältnismäßig dünn gehalten werden ( $\ll 100$  nm). In diesem Zusammenhang wurde untersucht, ob auf eine CdS-Schicht nicht vollständig verzichtet und stattdessen direkt mit einer gradierten  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schicht auf dem TCO-Substrat begonnen werden kann.

Zu Beginn des Kapitels wird mit Hilfe von PES- und XRD-Messungen zunächst geprüft, ob mit dem verwendeten PVD-Aufbau verschiedene Zusammensetzungen realisierbar sind und welche Struktur (kubisch, hexagonal oder amorph) die hergestellten  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schichten aufweisen. Nach verschiedenen  $\text{CdCl}_2$ -Aktivierungs- bzw. reinen Temperschritten an Luft wurde darüber hinaus die Stabilität der Schichten untersucht. Auswirkungen von  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Zwischenschichten auf die elektronischen Leistungsparameter von Solarzellen werden anhand von  $J$ - $U$ - und  $EQE$ -Messungen diskutiert. Abschließend erfolgt eine Zusammenfassung des Kapitels.

---

## 6.1 Umsetzbarkeit und Struktur

---

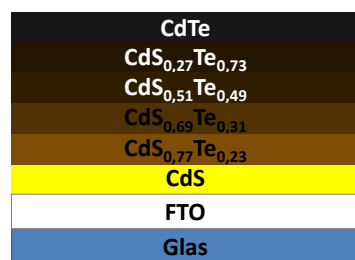
Wie aus dem CdS-CdTe-Phasendiagramm durch Arbeiten von Ohata et al. [80] und anderen Autoren [56, 81–85] hervorgeht, sind CdS und CdTe nicht vollständig mischbar (siehe Abbildung 2.6b). Gerade bei der Aktivierung mit Temperaturen um  $400^\circ\text{C}$ , existiert eine große Mischungslücke mit den Randlöslichkeiten  $x=0,06\%$  und  $0,97\%$  [98]. Dennoch ist es möglich metastabile Phasen über den gesamten Mischungsbereich mit verschiedenen Depositionsverfahren (Co-Verdampfen oder Verdampfen aus bereits gemischten Pulvern und Siebdruck) herzustellen [57, 81, 83, 86–93].

Durch die unterschiedlichen stabilen Gittermodifikationen der beiden Materialien, die kubische Zinkblende-Struktur für CdTe und die hexagonale Wurtzit-Struktur für CdS, ist auch von einem Übergang zwischen den beiden Modifikationen auszugehen. Hervorzuheben ist allerdings die Tatsache, dass der Übergang von der kubischen zur hexagonalen Phase in  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  in verschiedenen Veröffentlichungen nicht einheitlich auftritt. Manche Autoren beobachteten einen Wechsel von kubischer zu hexagonaler Phase bei Zusammensetzungen um  $x=0,3\%$  [80, 81, 83]. Die Ergebnisse wurden dabei unabhängig von der Art der Herstellung der Probe erhalten, ob Pressling oder im Vakuum hergestellte dünne Schicht machte keinen Unterschied. Von anderen Autoren wird ein Übergang zwischen den beiden Phasen bei  $x=0,5\%$  bis  $0,6\%$  beobachtet [86, 89–91, 93]. Hierbei handelte es sich um ausschließlich im Vakuum hergestellte dünne Schichten mit einer Schichtdicke von maximal  $2\mu\text{m}$  unter Verwendung von Temperaturen um  $200^\circ\text{C}$ , die entweder direkt auf gesäuberten Glas- [86, 89, 90, 93] oder  $\text{SiO}_2$ -Substraten [91] abgeschieden wurden. Desweiteren gibt es aber auch Veröffentlichungen, in denen über den gesamten Zusammensetzungsbereich hexagonal strukturierte Schichten vorlagen [88, 92]. Die Schichten wurden dabei im Vaku-

um verdampft und auf Glas- oder SiO<sub>2</sub>-Substraten abgeschieden. Da sich kein einheitliches Bild aus der Literatur ergibt, wurde mithilfe von XRD-Messungen die Struktur der in dieser Arbeit mittels Co-Verdampfen hergestellten Schichten charakterisiert.

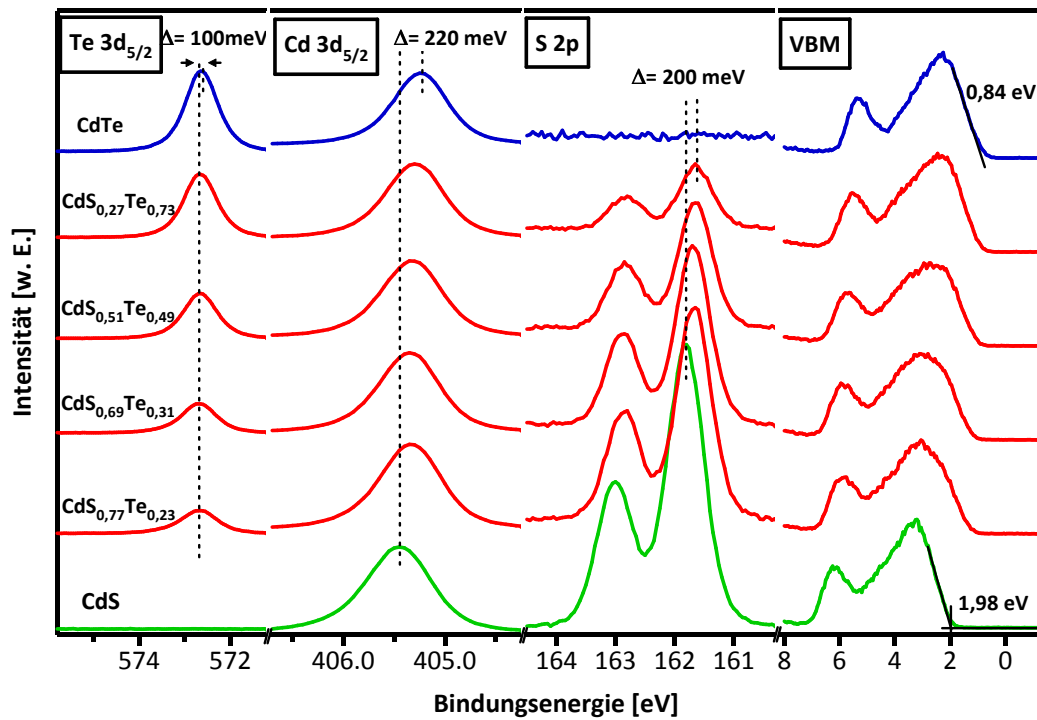
## PES-Messungen

PES-Messungen an CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>-Schichten mit verschiedenen Zusammensetzungen sollten neben dem Beweis der Umsetzbarkeit gezielter Stöchiometrien auch Informationen zur Bandstruktur liefern. Hierfür wurden jeweils eine reine CdS- und CdTe-Schicht und vier Mischungen hergestellt. Die sechs einzelnen Schichten wurden dabei nacheinander auf das gleiche Substrat aufgedampft. Begonnen wurde mit reinem CdS auf TCO, darauf folgten dann jeweils die Schichten mit abnehmendem CdS-Gehalt in der Mischung, wie in Abbildung 6.1 dargestellt. Ein schrittweises Aufdampfen von Schichten im Bereich von einigen Å, wie bei Grenzflächenexperimenten üblich, war nicht möglich, da die unteren (verdeckt liegenden) Schichten die Emissionslagen oder die Emissionsform der oberen zu untersuchenden Schicht beeinflussen könnten. Stattdessen wurden Schichtdicken von mindestens 100 nm angestrebt, um eindeutige Messergebnisse zu erhalten. Wie schon bereits erwähnt, sind die verwendeten atomaren Empfindlichkeitsfaktoren (ASF) [129] für CdS ungeeignet, da sich für stöchiometrisches CdS stets ein Wert von 1,4 für [Cd/S] ergab. Dementsprechend wurde ein Korrekturfaktor von 1,4 für das [Cd/S]-Verhältnis eingeführt, welcher auch auf die Mischungen angewandt worden ist. Die in den Abbildungen angegebenen Zusammensetzungen sind bereits korrigierte Angaben. Für CdTe hingegen ergeben die ASF einen korrekten Wert von 1. Die ermittelten Stöchiometrien sind nochmals in Tabelle 6.1 aufgeführt.



**Abbildung 6.1:** Schemazeichnung zur Ermittlung der Bandstruktur von CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> mithilfe verschiedener Zusammensetzungen. Die Schichten wurden nacheinander auf das selbe Substrat mit einer Schichtdicke von mindestens 100 nm aufgedampft.

Abbildung 6.2 zeigt die Detailspektren der Rumpfniveaus sowie der Valenzbandkante der PES-Messungen. Sämtliche Schichten wurden bei einer Substrattemperatur von 100 °C abgeschieden. Anhand der Abbildung ist zu erkennen, dass gezielte Stöchiometrien mit dem PVD-Aufbau realisiert werden konnten. Eine Verschiebung zu kleineren Bindungsenergien der Te 3d<sub>5/2</sub>-, Cd 3d<sub>5/2</sub>- und S 2p- Kernniveaus und des Valenzbandmaximums mit steigendem CdTe-Gehalt in der Mischung ist in allen Spektren sichtbar. Die Verschiebung fällt

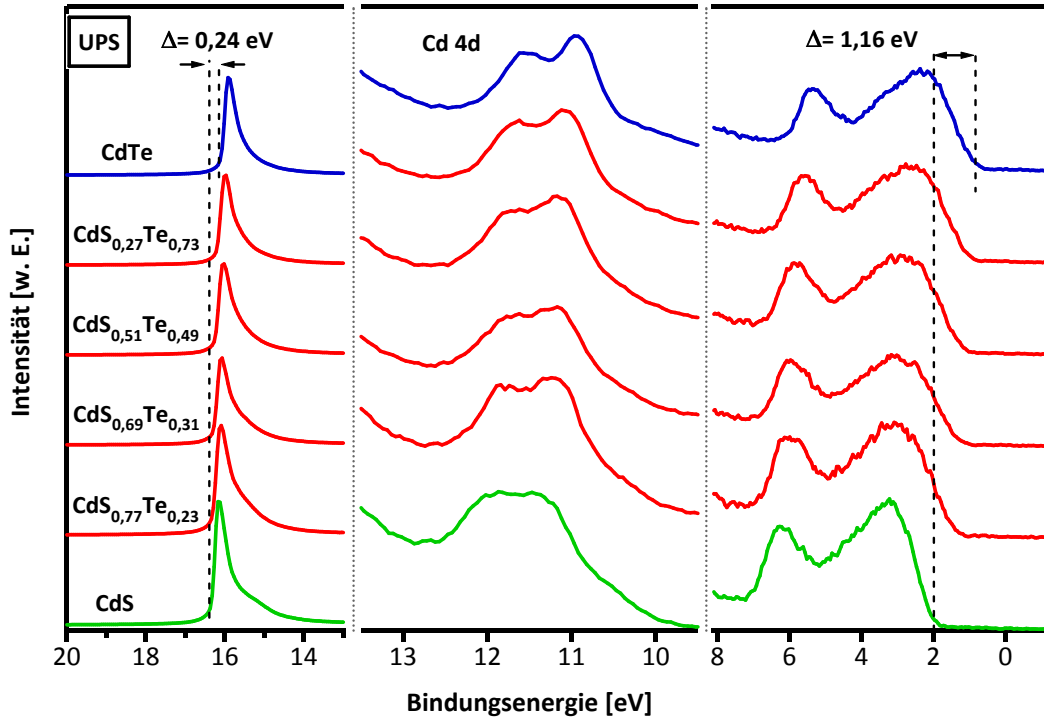


**Abbildung 6.2.:** Verlauf der mittels PES bestimmten  $\text{Te } 3d_{5/2}$ -,  $\text{Cd } 3d_{5/2}$ - und  $\text{S } 2p$ -Bindungsenergien und Valenzbandmaxima in Abhängigkeit der Zusammensetzung  $x$  in  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  mit einer Anregungsenergie von 1486 eV. Die Schichtdicke betrug mindestens 100 nm und die Substrattemperatur betrug 100 °C.

mit ca. 200 meV bei den  $\text{Cd } 3d_{5/2}$ - und  $\text{S } 2p$ -Niveaus deutlicher aus als bei dem  $\text{Te } 3d_{5/2}$ -Niveau mit nur etwa 100 meV. Die Verschiebung von  $\text{Cd } 3d_{5/2}$  fügt sich gut in den Trend ein, wie er von Moulder et al. [129] für die reinen Materialien CdS und CdTe zu finden ist. Darüber hinaus konnte auch in anderen Veröffentlichungen ein Unterschied in den  $\text{Cd } 3d_{5/2}$ -Bindungsenergien für reine CdS- und CdTe-Schichten gefunden werden [121, 153, 159]. Die geringere chemische Verschiebung der  $\text{Te } 3d_{5/2}$ - zu  $\text{S } 2p$ -Linie könnte auf das stärkere Wechselwirken der  $\text{S } 2p$ -Linie mit seiner Umgebung zurückgeführt werden.

In Abbildung 6.3 sind die entsprechenden UP-Spektren dargestellt. Auch hier zeigt sich eine kontinuierliche Verschiebung der Spektren zu kleineren Bindungsenergien mit steigendem CdTe-Gehalt in der Mischung. Bei der Austrittsarbeit  $\phi$  konnte, wie auch bei den Bindungsenergien der  $\text{Cd } 3d_{5/2}$ - und den  $\text{S } 2p$ -Linien, ein Unterschied zwischen CdS und CdTe von 240 meV gemessen werden. Die Werte für den Abstand  $E_F - E_{VBM}$  sind nahezu identisch zu den Werten, wie sie aus den PES-Messungen bestimmt wurden. Weiterhin ist gut zu erkennen, dass sich neben einer kontinuierlichen Änderung der Form der Valenzbänder auch die Cd 4d-Linien dementsprechend verändern. Die einzelnen Mischungen weisen, je nach Zusammensetzung, dabei die Charakteristika der beiden reinen Materialien auf.





**Abbildung 6.3.:** Helium I-Spektren (mit einer Anregungsenergie  $h\nu$  von 21,22 eV) in Abhängigkeit der Zusammensetzung  $x$  in  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ .

Prinzipiell decken sich diese Beobachtungen auch mit denen aus Grenzflächenexperimenten von CdTe auf CdS in Arbeiten von Fritsche [153] auf polykristallinen Substraten (wie im vorliegenden Fall) und Siepchen [154] auf einkristallinen CdS-Substraten. Gerade bei tiefen Substrattemperaturen, RT im Fall von [153] und 240 °C bei [154], zeigten sich entsprechend größere Verschiebungen für S 2p-Linien als für Te 4d-Linien. Zwar ist ein experimenteller Unterschied gegeben, allerdings kann mit Hilfe der PES nicht unterschieden werden, ob das Signal aus zwei über- oder nebeneinander liegenden (sehr dünnen) Schichten/Materialien oder aus einer Mischung zweier Materialien besteht, wenn die einzelnen Körner, Phasen, Domänen, Ausscheidungen etc. kleiner als der Messbereich ( $\sim 500 \mu\text{m}$  im Durchmesser) sind. Demzufolge kann die Information aus Grenzflächenexperimenten und Materialien verschiedener Mischungen, wie in vorliegendem Fall, gleich sein.

Die Verschiebung der Valenzbandmaxima ergibt sich aus den unterschiedlichen Dotierungen der Materialien. CdS ist n-dotiert und dementsprechend befindet sich die Fermienergie  $E_F$  in der Nähe des Leitungsbandes, wohingegen CdTe eher intrinsisch vorliegt und  $E_F$  etwa in der Mitte der Bandlücke liegt. Das Fermi-niveau der  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Mischungen liegt wie erwartet zwischen  $E_{F, \text{CdS}} = 1,98 \text{ eV}$  und  $E_{F, \text{CdTe}} = 0,84 \text{ eV}$ . Der Abstand  $E_F - E_{\text{VBM}}$  für CdS und CdTe und die ermittelten Differenzen  $\Delta E_b^{\text{VB}}$  zwischen den Kernniveaus und Valenzbandmaxima für CdS und CdTe stimmen mit anderen Veröffentlichungen ([159, 181]) bzw. Messungen aus vorangegangenen Kapiteln (4, 5) gut überein. Für CdTe werden  $E_F - E_{\text{VBM}}$ -Abstände

von etwa 0,7 eV [121], 0,8 eV [114, 154] bis zu 1,0 eV [153] genannt, so dass der hier gemessene Wert von 0,84 eV genau in der Mitte liegt. Eine Übersicht dieser (und weiterer aus UPS-Messungen bestimmter) Werte ist in Tabelle 6.1 gegeben, wobei nur die Werte der PES-Messungen für  $E_F - E_{VBM}$  angegeben sind. Die Tabelle zeigt neben der angestrebten  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Zusammensetzung auch die tatsächliche, korrigierte Zusammensetzung. Die Diskrepanz ergibt sich aus der Abschätzung der Raten anhand von vorher durchgeführten Kalibrationsmessungen, da nicht von vornherein ein Schwingquartz zur Rateneinstellung zur Verfügung stand.

**Tabelle 6.1.:** Übersicht der Bindungsenergien aus den PES-Messungen, sowie der Austrittsarbeit  $\phi$  und  $\Delta E_B^{VB}$  in Abhängigkeit der Zusammensetzung. Die Bandlücke wurde nach Gleichung 2.2 berechnet.

CdS-Anteil		$\Delta E_{Cd3d5/2}^{VB}$	$E_{S2p}^{VB}$	$\Delta E_{Te3d5/2}^{VB}$	$E_F - E_{VBM}$	$\phi$	$E_G$	$E_{LBM} - E_F$
geplant	tatsächlich	[eV]						
100	100	403,48	159,83	-	1,98	-4,86	2,42	-0,44
80	77	404,08	160,41	571,43	1,26	-4,88	1,76	-0,5
75	69	404,22	160,56	571,56	1,13	-4,91	1,62	-0,49
50	51	404,29	160,61	571,62	1,04	-4,95	1,43	-0,39
25	27	404,41	160,75	571,76	0,89	-5	1,39	-0,5
0	0	404,40	-	571,79	0,84	-5,1	1,49	-0,65

Insgesamt ergibt sich somit ein kontinuierlicher Übergang für sämtliche Spektren zwischen den beiden reinen Materialien und den daraus bestimmten  $\Delta E_B^{VB}$ -Abständen. Bei näherer Betrachtung der beiden Valenzbandmaxima für CdS und CdTe ergibt sich eine Differenz  $\Delta E_{VB}$  von 1,14 eV. Diese liegt somit im Bereich des Valenzbandsprunges von  $\sim 1$  eV, wie sie aus Grenzflächenexperimenten in den Vorgängerarbeiten ([76, 153, 154, 159]) experimentell bestimmt worden und aus theoretischen Berechnungen von Wei et al. [231] hervorging. Unter Berücksichtigung der Bandlücken von CdS (2,42 eV [18]) und CdTe (1,49 eV [32]) ergibt sich eine Leitungsbanddiskontinuität  $\Delta E_{LB}$  von  $-0,24$  eV, was gut mit experimentell bestimmten Wert  $-0,1$  eV übereinstimmt [153, 154].

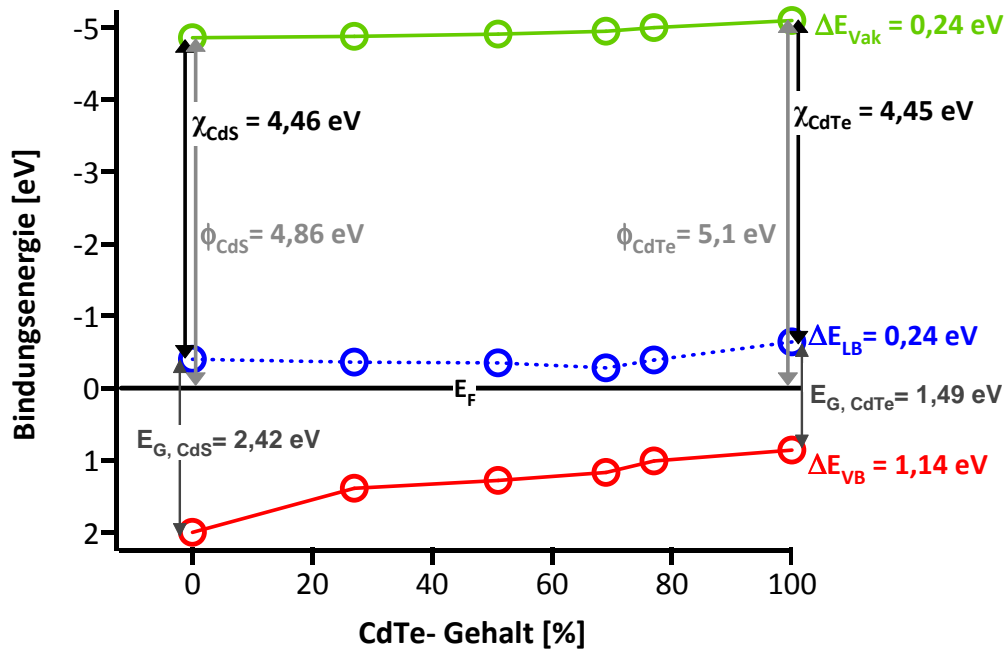
Die geringe Diskrepanz von  $\Delta E_{LB}$  aus dieser Arbeit und [153, 154] ist kaum auf die Bildung von Dipolen an der Grenzfläche durch polare Oberflächen zurückzuführen. Zum einen handelt es sich bei CdS und CdTe um sehr ähnliche Verbindungen der II-VI-Halbleiter, zum anderen zeigte B. Siepchen in seinen Arbeiten an verschieden orientierten, einkristallinen Substraten, dass kaum Unterschiede in der Bandanpassung zwischen CdTe und CdS in Abhängigkeit der Orientierung auftraten [154]. Daraus lässt sich auch ableiten, dass die Kristallstruktur ebenfalls keinen Einfluss auf die Bandanpassung hat.

Einflüsse durch Verspannungen, resultierend aus einer unterschiedlichen Gitterfehlanpassung, werden bei dem System CdS/CdTe als gering eingestuft, da Versetzungen an der

Grenzfläche diesen Verspannungen entgegenwirken [200].

Allerdings könnte die fehlende Information zu einer möglichen Bandverbiegung, wie sie bei den Grenzflächenexperimenten von CdTe auf CdS gemessen wurde, ursächlich sein. In den beiden Arbeiten wurden Bandverbiegungen in CdS von 0,17 eV ([153]) und 0,4 eV ([154]) gemessen, was sich entsprechend in einer Modifikation des Valenzbandsprungs  $\Delta E_{VB}$  niederschlägt.

Andererseits würde eine Änderung von  $E_F - E_{VBM}$  der Schichten um lediglich 100 meV ( $E_{F,CdS}$  in Richtung LBM oder  $E_{F,CdTe}$  in Richtung VBM) schon dazu führen, den Wert aus den Grenzflächenexperimenten zu erreichen.  $E_F - E_{VBM}$  lagen in den oben genannten Arbeiten bei 2,22 eV bzw. 0,77 eV (B. Siepchen [154]) und 2,15 eV bzw. 0,97 eV (J. Fritsche [153]) und stimmen im Rahmen der Messungenauigkeit gut überein.



**Abbildung 6.4.:** Schematisches Banddiagramm der Schichtfolge  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schichten mit sinkendem  $x$  bei 100 °C Substrattemperatur. Die Leitungsbandposition wurde nach Gleichung 2.2 in Abhängigkeit der Bandlücke  $E_G$  berechnet, daraus dann  $\chi$  bestimmt. Die restlichen Werte wurden gemessen. Die Abstände für  $E_{Vak}$ ,  $E_{LB}$  und  $E_{VB}$  sind für die beiden reinen Materialien angegeben.

Beim Übergang von CdS zu CdTe zeigt sich neben der kontinuierlichen Verschiebung der einzelnen Bindungsenergien  $E_B$  auch eine Verschiebung der  $\Delta E_B^{VB}$ -Abstände. Letztere ist allerdings gegenläufig zu  $E_B$  und schiebt von kleineren zu größeren Energien (statt von größeren zu kleineren).

Zusammenfassend ergibt sich somit das Banddiagramm, wie es in Abbildung 6.4 darge-

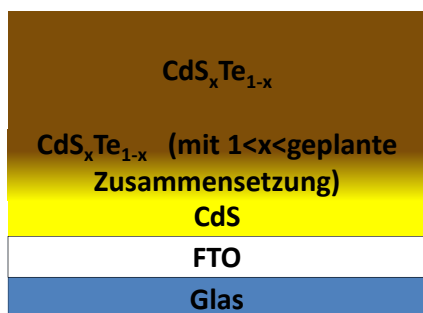
stellt ist. Insgesamt stimmen die Werte für  $\Delta E_{Vak}$ ,  $\Delta E_{LB}$ ,  $\Delta E_{VB}$  und  $\chi$  sehr gut mit denen aus der Arbeit von J. Fritsche [153] ( $\chi_{CdS} = 4,47$  eV,  $\chi_{CdTe} = 4,51$  eV,  $\Delta E_{Vak} = 0,12$  eV,  $\Delta E_{LB} = 0,08$  eV,  $\Delta E_{VB} = 1,01$  eV) überein. Wird zusätzlich eine mögliche Bandverbiegung von 0,17 eV berücksichtigt ( $\Delta E_{Vak,korr} = 0,29$  eV,  $\Delta E_{LB,korr} = 0,25$  eV,  $\Delta E_{VB,korr} = 1,18$  eV), sind die Werte zu denen in dieser Arbeit nahezu identisch (siehe Abb. 6.4).

Aufgrund der bisher erhaltenen Ergebnisse scheint es möglich zu sein, mit der in dieser Arbeit aufgebauten Kammer mittels Co-Verdampfen vollständig mischbare  $CdS_xTe_{1-x}$ -Zusammensetzungen (mit  $0 < x < 1$ ) herzustellen.

## Röntgenbeugungsmessungen

Wie schon zu Beginn erwähnt, wurde mithilfe von Röntgenbeugungsmessungen überprüft, in welcher Struktur die gradierten  $CdS_xTe_{1-x}$ -Schichten aufwachsen. Die Ergebnisse hierzu sind im Folgenden beschrieben. Anschließend werden die hier präparierten Schichten im Vergleich zu Schichten in der Literatur eingeordnet.

Für die XRD-Untersuchungen wurde stets mit einer reinen CdS-Schicht auf dem TCO-Substrat begonnen, auf die dann ein gradierter Bereich bis zu der geplanten Zusammensetzung folgte, die wiederum bis zu einer Schichtdicke von etwa 100 nm bis 200 nm abgeschieden wurde. Dadurch sollten die Bedingungen während des Wachstums für die Zellkonfiguration so gut wie möglich nachgebildet werden. In Abbildung 6.5 ist die Schichtreihenfolge für diese Versuchsreihe graphisch dargestellt. Als CdS-Schichtdicke wurde für die Proben mit verschiedenen Zusammensetzungen jeweils etwa 50 nm angestrebt und für den gradierten Bereich bis zur geplanten Zusammensetzung etwa 30 nm.

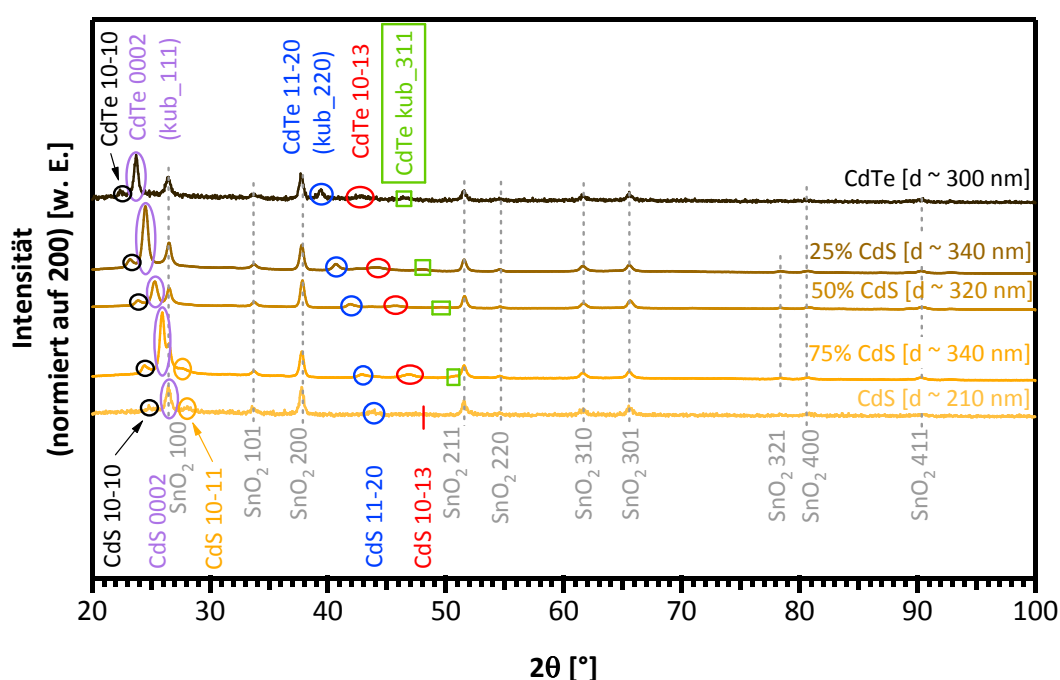


**Abbildung 6.5:** Schemazeichnung zur Versuchsreihe für XRD-Messungen. Um die Bedingungen während des Wachstums für die Zellkonfiguration möglichst gut nachzubilden, wurden stets reine CdS-Schichten auf den TCO-Substraten abgeschieden, gefolgt von einem gradierten Bereich bis zur geplanten Zusammensetzung.

Röntgendiffraktogramme der einzelnen Zusammensetzungen in  $\theta/2\theta$ -Geometrie und unter Verwendung monochromatisierter Cu  $K_\alpha$ -Strahlung sind in Abbildung 6.6 dargestellt. Neben den reinen Materialien CdS und CdTe wurden noch drei Mischungen, mit einem geplanten Anteil  $x = 0,25$ ,  $0,5$  und  $0,75$  hergestellt. Die Indizierung erfolgte anhand von Pulverbeugungsdaten [171, 173, 193, 194]. Zur besseren Übersichtlichkeit sind zusammen-

gehörige Reflexe farblich gekennzeichnet.

Ausgehend von CdS konnten eindeutig hexagonale Reflexe identifiziert werden, sodass wie in den vorangegangenen Kapiteln (4 und 5) von einer hexagonalen Phase des CdS ausgegangen wird. Dementsprechend sind auch nur die hexagonalen Reflexe aufgeführt. Die kubische Modifikation kann nicht gänzlich ausgeschlossen werden, da die Reflexlagen sich teilweise überlagern. Ausschließlich kubische Reflexe konnten jedoch nicht identifiziert werden. Anhand des Diffraktogramms (Abb. 6.6) konnten eindeutig vier Reflexe gefunden werden: der  $(10\bar{1}0)$ -,  $(0002)$ -,  $(10\bar{1}1)$ -sowie der  $(11\bar{2}0)$ -Reflex. Der  $(10\bar{1}3)$ -Reflex ist nur andeutungsweise erkennbar. Eindeutig hexagonal sind die  $(10\bar{1}0)$ -,  $(10\bar{1}1)$ - und  $(10\bar{1}3)$ -Reflexlagen.



**Abbildung 6.6.:** Röntgendiffraktogramme von verschiedenen  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Zusammensetzungen, jeweils auf den 200-Substratreflex normiert. Es erfolgte jeweils eine Abscheidung von reinen CdS (Dicke  $\sim 50$  nm) auf dem TCO-Substrat, gefolgt von einem gradierten Bereich ( $\sim 30$  nm) bis zur geplanten Zusammensetzung und schließlich die geplante Zusammensetzung mit einer Dicke von etwa 200 nm bis 250 nm. Die Proben wurden in  $\theta/2\theta$ -Geometrie unter Verwendung von monochromatisierter  $\text{Cu K}_\alpha$ -Strahlung vermessen. Die Indizierung erfolgte anhand von Pulverbeugungsdaten [171, 173, 193, 194].

Für die einzelnen Mischungen sind keine Daten verfügbar, allerdings lassen sich im reinen CdTe wieder eindeutig hexagonale Reflexe identifizieren ( $10\bar{1}0$ ,  $10\bar{1}3$ ). Die kubische Struktur kann für reines CdTe aber nicht gänzlich ausgeschlossen werden, da der Reflex bei  $46,4^\circ$  nach [193] dem kubischen (311)-Reflex zugeordnet werden kann (in Abb. 6.6 durch Umrandung hervorgehoben). Die Reflexe der hexagonalen Modifikation liegen gemäß [194]

---

bei  $45,4^\circ$  für den (2000)-Reflex und bei  $47,3^\circ$  für den  $(20\bar{2}1)$ -Reflex und damit jeweils um etwa  $1^\circ$  verschoben. Eine derart große Abweichung wurde bei keinem anderen Winkel der hexagonalen Phasen festgestellt, so dass dieser Reflex der kubischen Phase zugeordnet wird. Daraus kann abgeleitet werden, dass CdTe sowohl in der Zinkblende- (ZB, kubisch) als auch in der Wurtzitstruktur (W, hexagonal) vorliegt. Die anderen beiden Reflexlagen können beiden Phasen zugeordnet werden. Es wird aber davon ausgegangen, dass die hexagonalen Phasenanteile überwiegen, da mehr Reflexe eindeutig der Wurtzit- als Zinkblende-Phase zugeordnet wurden (Verhältnis 3:1).

Da jeweils zweifelsfrei hexagonale und kubische Reflexe in den Diffraktogrammen der Mischungen identifiziert wurden, bedeutet dies, dass beide Phasen vorkommen. Dies entspricht auch Beobachtungen anderer Autoren, die entsprechende  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Mischphasen aus Wurtzit und Zinkblende fanden [80, 85]. Die in dieser Arbeit vorliegenden reinen CdTe-Schichten weisen im Gegensatz zu Schichten aus [80, 85] ebenfalls eine ZB-W-Mischung auf. Gemäß dem Phasendiagramm vergrößert sich die Mischungslücke mit abnehmender Substrattemperatur (dargestellt bis  $T_{\text{Min}} = \sim 350^\circ\text{C}$ ). Durch die Abscheidung bei RT könnte sich jedoch der Bereich der Mischungslücke noch größer aufweiten.

Weiterhin ist eine kontinuierliche Verschiebung aller  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Reflexe, mit Ausnahme des  $(10\bar{1}1)$ -Reflexes, der bei CdTe-reicheren Zusammensetzungen zu verschwinden scheint, zu erkennen. Die kontinuierliche Verschiebung zu kleineren Winkeln mit abnehmenden CdS-Anteil in der  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Mischung ist eine weitere Bestätigung für die Herstellbarkeit von (metastabilen)  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schichten mit beliebigen Zusammensetzungen mit dem hier verwendeten Aufbau.

Eine kontinuierliche Verschiebung der Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen wurde auch bei anderen Autoren gefunden, die Zusammensetzungen über den gesamten Mischungsbereich herstellen konnten [83, 85, 88–90, 93]. Mit einem Wechsel von kubischer zu hexagonaler Phase bei  $x=0,3$  [83, 85] für Presslinge bzw.  $x=0,5$  [89, 90, 93] in dünnen, im Vakuum verdampften  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schichten unterschieden sich jedoch die Beobachtungen in den Veröffentlichungen. Die Differenz könnte nach Wood et al. und Lane et al. auf Spannungen in den dünnen Schichten zurückgeführt werden [83, 85]. Im Gegensatz dazu berichteten Pal et al. [88] und Wood et al. [92] von durchgängig hexagonalen Schichten. Die Autoren schieden ebenfalls dünne Schichten im Vakuum auf  $\text{SiO}_2$ -Substraten aus bereits gemischten Pulver (Wood et al. [92]) oder auf Glassubstraten mittels Co-Verdampfen von CdS und CdTe (Pal et al. [88]) bei jeweils  $200^\circ\text{C}$  Substrattemperatur ab. Andererseits gibt es einige Veröffentlichungen, in denen reine CdTe-Schichten ausschließlich in der kubischen Struktur vorgefunden wurden [37, 44, 195–198]. Eine ZB-W-Mischung für reines CdTe ist bisher noch nicht bekannt. Außerdem kann in den hier präparierten Schichten lediglich ein

Wechsel von hexagonaler Struktur zu einer hexagonal-kubischen Strukturmischung festgestellt werden, der ab etwa  $x=0,3$  auftrat.

Aus den Reflexlagen der Diffraktogramme der unterschiedlichen  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Mischungen wurden die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$ , wie in [232] beschrieben, berechnet. Für die Werte in Abbildung 6.7 wurden die Gleichungen 6.1 und 6.2 herangezogen. Für die Berechnung wurde zunächst der Untergrund der Diffraktogramme abgezogen und anschließend die Reflexe mathematisch mit einer Pseudo-Voigt-Funktion angefitet.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3} \cdot (h^2 + k^2 + h \cdot k) + \frac{l^2}{(\frac{c}{a})^2}}} \quad (6.1)$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (6.2)$$

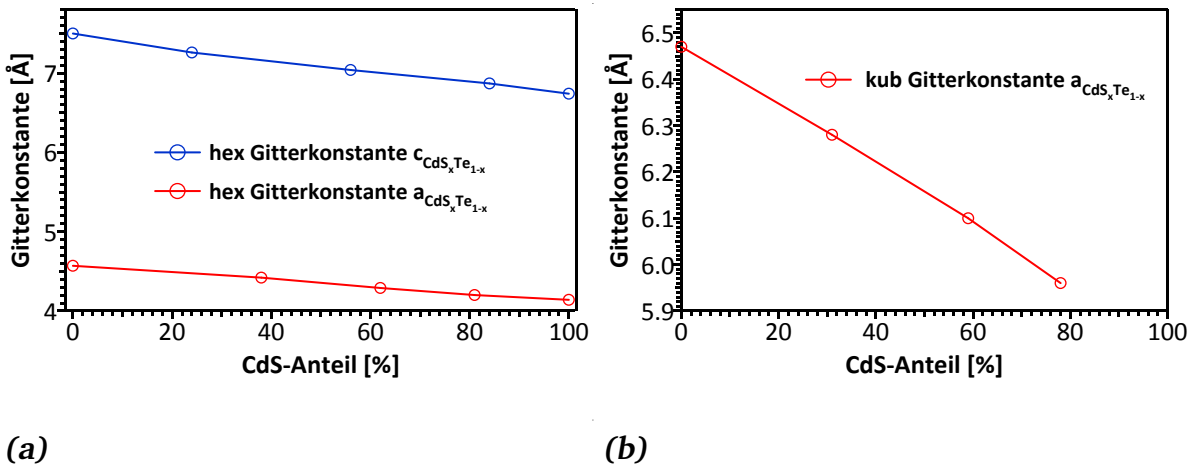
Anhand der genauen Positionen wurden dann die Netzebenenabstände und schließlich die Gitterkonstanten für die Mischungen berechnet. Zur Berechnung wurden alle hexagonalen Reflexe herangezogen und ein Mittelwert gebildet. Für die reinen Materialien wurden die Werte aus den jeweiligen Datenbanken übernommen [171, 172, 193, 194]. Für die kubische Gitterkonstante  $a_{kub}$  hingegen wurde nur der (311)-Reflex herangezogen, da dieser als einziger der kubischen Phase eindeutig zuzuordnen war. Die berechneten Werte sind in Tabelle 6.2 dargestellt, zusammen mit den aus den jeweiligen Messmethoden bestimmten Zusammensetzungen. Die Werte untereinander weichen um maximal 6 % voneinander ab, lediglich bei einer Zusammensetzung (CdS-Anteil  $\sim 80\%$ ) ergibt sich eine größere Diskrepanz von 14 % aus den hexagonalen Werten.

**Tabelle 6.2.:** Angabe der bestimmten kubischen und hexagonalen Gitterkonstanten für  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schichten sowie Vergleich des CdS-Anteils [%] aus den verschiedenen Messmethoden. Die Gitterkonstanten der reinen Materialien sind aus [171, 172, 193, 194] entnommen.

Gitterkonstante, hex [Å]		Gitterkonstante, kub [Å]	CdS-Anteil gemäß [%]			
a, hex	c, hex	a, kub	PES	XRD, $a_{hex}$	XRD, $c_{hex}$	XRD, $a_{kub}$
4,580	7,500	6,481	0	0	0	0
4,396±0,000	7,307±0,000	6,283	30	38	24	31
4,292±0,000	7,040±0,002	6,097	60	62	56	59
4,209±0,004	6,854±0,005	5,962	82	81	84	78
4,121	6,682	-	100	100	100	-



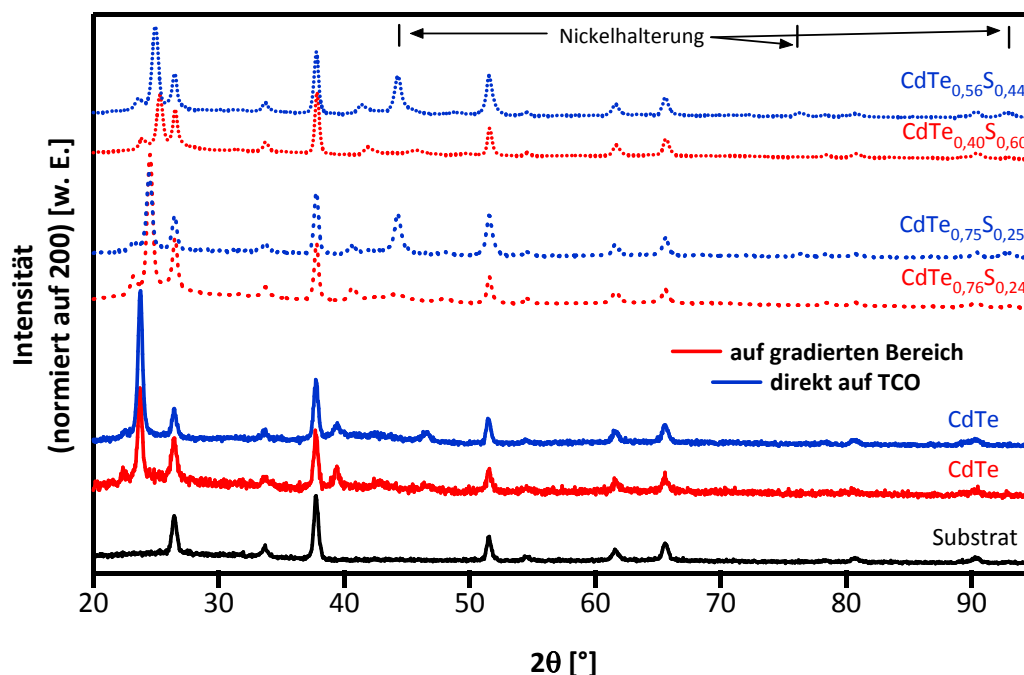
Die einzelnen Gitterkonstanten der Mischphasen in Abbildung 6.7 (sowohl kubisch als auch hexagonal) verlaufen gemäß der Vegard'schen Regel linear mit der Zusammensetzung  $x$  (Gleichung 2.3). Der lineare Verlauf deutet somit ebenfalls darauf hin, dass Schichten über den gesamten Mischungsbereich herstellbar sind. Die hier bestimmten Werte stimmen sehr gut mit Gitterkonstanten überein, die in der Literatur für Mischkristalle [80] und Presslinge [83] vorgestellt wurden. Wood et al. [92] bestimmten dabei Werte von  $\sim 0,41$  nm und  $\sim 0,67$  nm für  $a_{CdS}$  bzw.  $c_{CdS}$  und  $\sim 0,45$  nm und  $> 0,73$  nm für  $a_{CdS_{0,2}Te_{0,8}}$  bzw.  $c_{CdS_{0,2}Te_{0,8}}$ ; unterhalb  $x < 0,2$  waren die Schichten kubisch. Für die kubische Struktur fanden die Autoren Werte von  $< 0,65$  nm für  $a_{CdTe}$  und  $\sim 0,635$  nm für  $a_{CdTe_{0,8}S_{0,2}}$ . Im Gegensatz dazu lagen die Gitterkonstanten der hexagonalen Struktur für dünne, vakuumverdampfte Schichten, wie sie von Al-Ani et al. [89] gemessen wurden, unterhalb der Gitterkonstanten für dicke Proben. Die Gitterkonstanten der kubischen Struktur wiesen dagegen größere Werte auf. Nach Wood et al. [83] sind Spannungen in den Schichten dafür ursächlich, die auch durch einen Heizschritt nicht abgebaut werden konnten. Daraus lässt sich schließen, dass die vorliegenden Schichten nicht unter Spannung stehen.



**Abbildung 6.7.:** Gitterkonstanten für verschiedene  $CdS_xTe_{1-x}$ -Schichtzusammensetzungen in Abhängigkeit des CdS-Anteils. Die Gitterkonstanten wurden nach Gleichung 6.1 (a) bzw. 6.2 (b) mit den Werten aus den Röntgendiffraktogrammen aus Abbildung 6.6 berechnet.

Die hexagonalen Phasenanteile in den Mischungen und vor allem im reinen CdTe sind nicht durch das hexagonale Substrat erzwungen. Es wäre vorstellbar gewesen, dass die von Beginn an durch das CdS vorgegebene hexagonale Struktur über sich an der Oberfläche neu bildende Atomlagen auf die nachfolgenden Schichten übertragen wird. Gegen diese Annahme sprechen die auftretenden kubischen Anteile und die Reflexe, die mit abnehmenden  $x$  in den  $CdS_xTe_{1-x}$ -Schichten zunächst entstehen ( $10\bar{1}3$ ,  $311$ ) bzw. verschwinden ( $10\bar{1}1$ ). Anhand von Abscheidungen von reinen CdTe-Schichten und zwei weiteren Tellur-reichen Mischungen direkt auf das TCO-Substrat konnte festgestellt werden, dass die Schichten

ebenfalls eine ZB-W-Mischung aufwiesen. Es zeigten sich nur minimale Unterschiede in den Röntgendiffraktogrammen zu Proben, die auf eine gradierte Zwischenschicht bis zur Zusammensetzung abgeschieden wurden. Demzufolge ist nicht der gradierte Bereich für das parallele Vorhandensein von hexagonalen und kubischen Phasen verantwortlich, sondern die Schichten wachsen auch in dieser Struktur auf, wenn vom Substrat keine hexagonale Struktur vorgegeben wird (siehe Abbildung 6.8).



**Abbildung 6.8.:** Auf den (200)-Substratreflex normierte Röntgendiffraktogramme von Tellurreichen  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schichten, aufgenommen in  $\theta/2\theta$ -Geometrie mit monochromatisierter  $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung. Die Schichten wurden entweder auf einen gradierten Bereich (beginnend mit reinem CdS) oder direkt auf das TCO-Substrat abgeschieden.

## CdTe-Wachstum

In der Literatur wird fast ausschließlich von kubischem Wachstum des CdTe berichtet, unabhängig von Substrat, Substratorientierung oder Abscheidemethode [37, 44, 195–198]. Dennoch sollte nicht unbeachtet bleiben, dass auch hexagonale Anteile vorkommen können, die jedoch meist Stapelfehlern in kubischen Bereichen zugeordnet werden [6, 103, 196, 199]. Da reines PVD-CdTe auf den gradierten  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schichten in einer ZB-W-Mischung aufwuchs, soll untersucht werden, ob auch CSS-CdTe in dieser Schichtfolge hexagonale Phasenanteile aufweist.

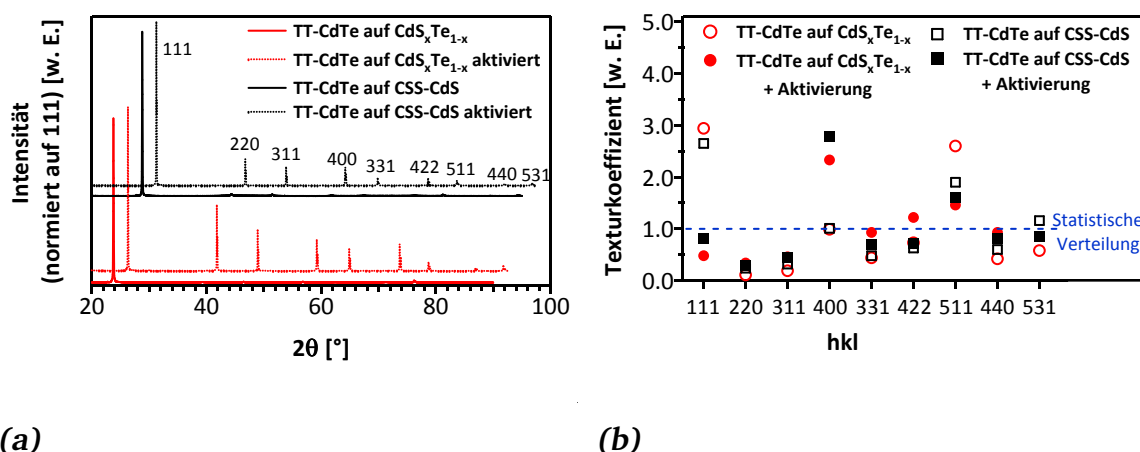
In Abbildung 6.9 ist eine Röntgendiffraktogrammreihe unterschiedlich dicker TT-CdTe-Schichten auf  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schichten dargestellt. Die Diffraktogramme wurden unter Verwen-



nachgewiesen wurde. Entsprechende Untergrunderhöhungen wurden auch in Arbeiten von J. Schaffner [121] und J. Luschitz [103] für TT-CdTe beobachtet.

Eine andere Erklärung stellen hexagonale Domänen in einer kubischen Matrix dar, die durch Stapelfehler in den kubischen Bereichen (z.B. (111)-Ebene) entstehen könnten [6, 103, 196, 199]. Nach McCandless et al. [81] könnten schwach gebundene hexagonale Körner an der Oberfläche ebenfalls für die Reflexverbreiterung ursächlich sein.

Als weitere Untersuchung wurden noch Texturkoeffizienten von TT-CdTe auf  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schichten ( $T_{\text{Sub}} = \text{RT}$ ) und CSS-CdS ( $T_{\text{Sub}} = 520^\circ\text{C}$ ) bestimmt, um mögliche Unterschiede im Wachstum von TT-CdTe festzustellen. Weiterhin sollen Auswirkungen der  $\text{CdCl}_2$ -Aktivierung dargestellt werden. Abbildung 6.10a zeigt die Diffraktogramme der vier Schichten, während die Texturkoeffizienten in Abbildung 6.10b dargestellt sind. Bei den Diffraktogrammen wurde zur besseren Übersichtlichkeit ein Versatz bei  $2\theta$  von  $2,5^\circ$  vorgenommen. Die Gewichtung der Texturkoeffizienten erfolgte anhand von relativen Intensitäten eines Pulverdiffraktogramms [193]. Die Aktivierung wurde für 20 min bei  $390^\circ\text{C}$  durchgeführt.



**Abbildung 6.10.:** a) Diffraktogramme von  $5\ \mu\text{m}$  dicken TT-CdTe auf  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  und CSS-CdS, mit und ohne Aktivierung. Die Aktivierung erfolgte für 20 min bei  $390^\circ\text{C}$ . Die Diffraktogramme sind um jeweils  $2,5^\circ$  versetzt dargestellt. b) zugehörige Texturkoeffizienten. Die Gewichtung erfolgte anhand von relativen Pulverbeugungsdaten [193].

Theoretisch können neun Reflexe im untersuchten Winkelbereich vorkommen, so dass ein Texturkoeffizient von 9 einer idealen Textur entlang einer Richtung entspricht, und ein Texturkoeffizient von 1 auf eine statistische Verteilung der Richtungen hinweist (siehe Abb. 6.10b). Vor der Aktivierung zeigte sich bei beiden Substraten eine deutliche Vorzugsrichtung des CdTe in [111]- und [511]-Richtung. Alle anderen Richtungen lagen statistisch verteilt vor. Nach der Aktivierung ging diese [111]-Vorzugsrichtung vollständig verloren und die [511]-Richtung wurde abgeschwächt. Im Gegenzug gewann der (400)-Reflex an Intensität,

---

so dass nach der Aktivierung eine [400]-Vorzugsorientierung vorlag. Demnach kam es zu einer kompletten Umorientierung der Körner. J. Schaffner [121] beobachtete ebenfalls einen Wechsel einer [111]-Textur hin zu einer [400]-Textur nach der  $\text{CdCl}_2$ -Aktivierung bei TT-CdTe auf  $\text{CdS}$  auf FTO- bzw. AZO-Substraten. Des weiteren konnte die Autorin diese komplette Umorientierung auch anhand von REM-Querschnittsaufnahmen zeigen. Es ergaben sich nur geringe Unterschiede in den Texturkoeffizienten zwischen TT-CdTe auf  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ - und CSS-CdS-Schichten, wie es auch schon bei PVD-CdS und CSS-CdS der Fall war (siehe Abbildung 5.15).

Die verhältnismäßig starke [111]-Orientierung vor der Aktivierung bei TT-CdTe steht im Gegensatz zu HT-CdTe-Schichten, bei denen eine [400]-Textur vor der Aktivierung vorlag (siehe Abbildung 4.24). Nach der Aktivierung wiesen die TT-Proben eine stärkere Textur als die HT-Proben auf, jedoch änderte sich die Vorzugsorientierung in [400]-Richtung. Dieser Wechsel sollte sich positiv auf den Wirkungsgrad auswirken, da gemäß Luschitz et al. [67] eine [111]-Textur mit geringen Wirkungsgraden korreliert.

Ausgehend hiervon wird eine Beeinflussung der elektronischen Leistungsparameter bei Solarzellen mit  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Zwischenschichten durch das TT-CdTe nicht erwartet. Eine genauere Diskussion folgt in Abschnitt 6.3.

Als abschließende Bemerkung zum CdTe-Wachstum lässt sich festhalten, dass eindeutige hexagonale Reflexe im CSS-CdTe nicht gefunden werden konnten. Hexagonale Anteile lassen sich jedoch nicht gänzlich ausschließen, wie an den möglicherweise verbreiterten, hexagonalen Reflexen bei dünnen CdTe-Schichten zu erkennen ist (Markierung in Abbildung 6.9).

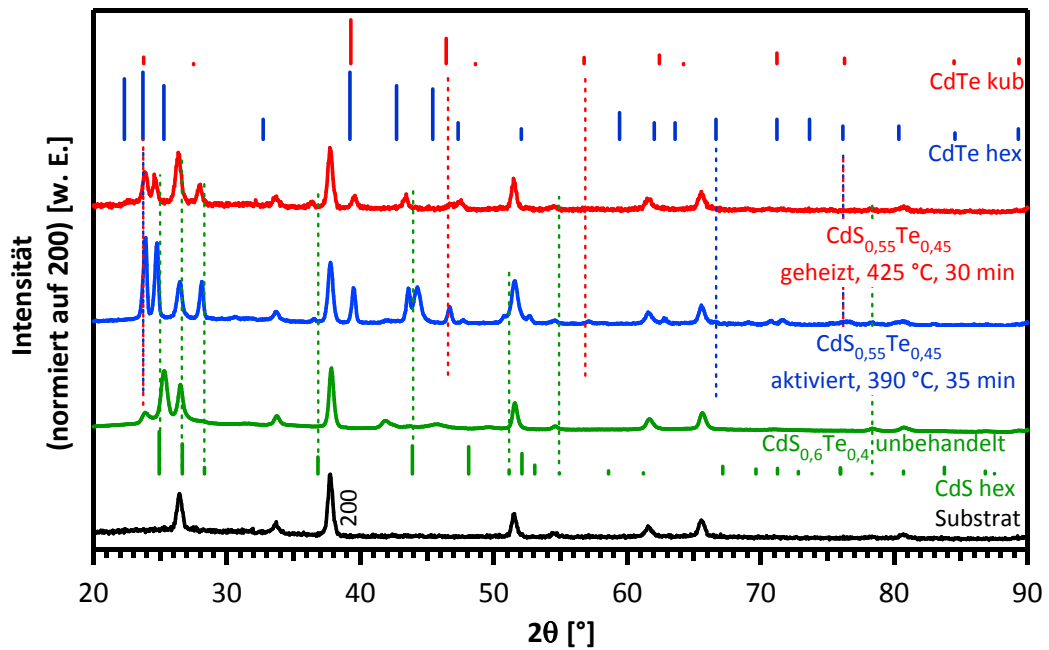
---

## 6.2 Prozessstabilität

---

Bei den  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schichten steht die Stabilität nach der Aktivierung im Vordergrund der Untersuchungen. Da es sich um metastabile Schichten handelt, wurden mögliche Auswirkungen der Aktivierung und des Heizens (an Luft) untersucht. Hierfür wurden verschiedene Zusammensetzungen hergestellt (analog zu Schichtreihenfolge in Abbildung 6.5) und anschließend direkt die  $\text{CdCl}_2$ /Methanol-Lösung auf die Proben aufgebracht. Nach der Aktivierung bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten wurden die Schichten mittels Röntgenbeugung charakterisiert.

Eine Untersuchung der nachfolgenden Abscheideschritte, wie bei den gesputterten oder thermisch verdampften CdS-Schichten, wurde nicht vorgenommen. Eine HT-CdTe-Abscheidung konnte nicht durchgeführt werden, da bei den verwendeten Temperaturen  $>500^\circ\text{C}$  die komplette Schicht im Vakuum abdampft. In Abbildung 6.11 ist exemplarisch



**Abbildung 6.11.:** Röntgendiffraktogrammreihe unterschiedlich dicker TT-CdTe-Schichten, jeweils abgeschieden auf  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schichten. Aufgenommen unter Verwendung von  $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung mit energiedispersiven Detektor und  $\theta/2\theta$ -Geometrie. Die Diffraktogramme sind auf den (200)-Reflex des Substrats normiert. Die Indizierung erfolgte anhand [171, 193, 194].

eine Aktivierung (390 °C, 35 min) und ein Tempersschritt (425 °C, 30 min) im Vergleich zu einer unbehandelten Probe gezeigt. Es ist eindeutig ein Unterschied in den Diffraktogrammen zu erkennen.

Sowohl nach dem Tempersschritt als auch nach der Aktivierung sind neue Reflexe entstanden, die entweder CdS- oder CdTe-Reflexen zugeordnet werden können. Prinzipiell können einzelne Reflexe aber auch von Cadmiumoxid, Telluroxid oder auch  $\text{CdCl}_2$  stammen. Da beide Materialien auf einmal in den jeweiligen Diffraktogrammen identifiziert werden können, deutet dies auf eine Entmischung der gradierten  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schichten hin. Bei genauerer Betrachtung fällt jedoch auf, dass die Winkellagen der geheizten bzw. aktivierten Probe nicht mit den Reflexlagen der reinen Materialien aus der Datenbank exakt übereinstimmen. Der Grund hierfür ist, dass die Schichten sich entsprechend des Phasendiagramms (Abbildung 2.6a) nicht vollständig entmischen, sondern gemäß des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes die Schichten mit den Löslichkeitsgrenzen von CdS in CdTe bzw. CdTe in CdS vorliegen. Aufgrund von gelöstem CdS in CdTe sind die Reflexe der präparierten Schichten im Vergleich zu reinem CdTe zu größeren Winkeln verschoben. Entsprechend umgekehrt verhält es sich bei den Reflexen von gelöstem CdTe in CdS zu reinem CdS; es ist eine Verschiebung zu kleineren Winkeln zu erkennen. Analog zu den Werten aus den verschiedenen Veröffentlichungen wird davon ausgegangen, dass auch im vorliegenden

---

Fall die Löslichkeitsgrenzen von  $x \sim 0,06$  in  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  und  $y \sim 0,04$  in  $\text{CdTe}_y\text{S}_{1-y}$  vorliegen [7, 53, 68, 98, 228, 229].

Davon ausgehend führt Heizen und Aktivieren zu einer Phasenseparation der  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schichten. Einen Übertrag auf gradierte Schichten in Solarzellen ist aber nicht ohne weiteres möglich. Durch die  $5\text{ }\mu\text{m}$  dicke CdTe-Schicht kann die Auswirkung der Aktivierung oder des Heizens unterschiedlich sein, wobei in manchen Publikationen lediglich Schichten mit den Randlöslichkeiten gefunden wurden [68, 229]. Als Konsequenz hieraus wurden CdTe-Schichten im nachfolgenden Prozessschritt bei maximal  $340\text{ }^\circ\text{C}$  abgeschieden (TT-CdTe).

---

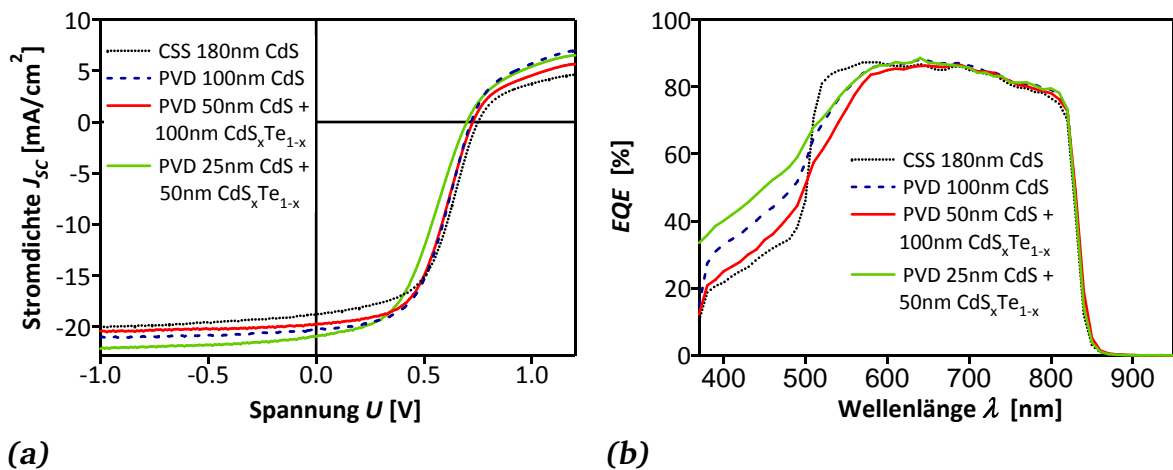
### 6.3 Solarzellen

---

Mögliche Auswirkungen gradierter  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schichten auf elektrische Kenngrößen der Solarzellen wurden in diesem Kapitel untersucht.  $J$ - $U$ -Kennlinien und  $EQE$ -Messungen sollen darüber hinaus Aufschlüsse über den Einfluss der Aktivierung geben. Die gradierten Schichten wurden, wie in den vorangegangenen Kapiteln, mit dem CSS-Standardprozess verglichen. Die verwendeten Substrate (nicht jedoch die CSS-Probe) wurden vor der ersten Abscheidung gemäß dem HT-CdTe-Abscheideschritt ausgeheizt. Um die Unterschiede zwischen gradierten  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schichten und nicht gradierten CdS-Schichten noch deutlicher hervorzuheben, ist zusätzlich noch eine Solarzelle mit einer PVD-CdS-Schicht präpariert worden. Die CSS-CdS-Schichten wurde bei  $420\text{ }^\circ\text{C}$  abgeschieden, die PVD-Schicht und die  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schichten bei RT mit einer Rate von  $10\text{ nm/min}$ . Bei allen Solarzellen wurde eine TT-CdTe-Schicht verwendet. Die Aktivierung der Zellen erfolgte für jeweils 35 min bei  $390\text{ }^\circ\text{C}$  (CSS:  $380\text{ }^\circ\text{C}$ ). Der Gold-Rückkontakt wurde nach dem NP-Ätzen aufgebracht. Die  $J$ - $U$ - bzw.  $EQE$ -Kennlinien der Solarzellen sind in Abbildung 6.12a bzw. 6.12b dargestellt. Eine Übersicht der Kenngrößen der jeweils besten Solarzelle (Mittelwerte in Klammern) sowie Anzahl funktionierender Solarzellen pro Probe ist in Tabelle 6.3 gegeben.

Es sind kaum Unterschiede der Referenz Solarzelle mit CSS-CdS und der Zelle mit  $100\text{ nm}$  dicken PVD-CdS zu erkennen. Der Wirkungsgrad ist annähernd gleich oder geringfügig höher, vor allem wenn man die errechneten Stromdichten aus den  $EQE$ -Messungen heranzieht. Aus den Diagrammen ist eine Verbesserung im Bereich kleiner Wellenlängen sichtbar, die jedoch durch den flacheren Anstieg zwischen  $500\text{ nm}$  und  $600\text{ nm}$  kompensiert gemacht wird. Birkmire et al. [209] führen dies auf eine stärkere Durchmischung an Grenzfläche aufgrund kleinerer Körner zurück, die im vorliegenden Fall durch die Abscheidung bei RT vorliegen (siehe auch Abbildung 4.26). Der Fokus der Diskussion soll auf den gradierten  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schichten im Vergleich zur reinen PVD-CdS-Schicht liegen. Da auch die  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schichten bei RT abgeschieden wurden, ist der ähnliche Verlauf der Quanteneffizienz zu der PVD-CdS-Schicht nachvollziehbar.



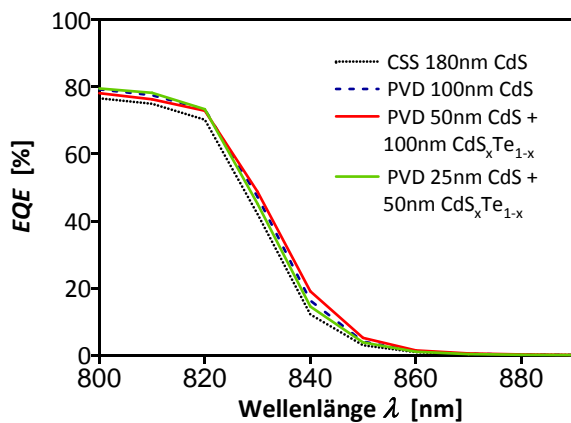


**Abbildung 6.12.:** a)  $J$ - $U$ -Kennlinien von Solarzellen mit gradierten  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schichten im Vergleich zur CSS-Referenzprobe sowie einer Solarzelle mit nicht gradierten PVD-CdS. b) zeigt die zugehörigen EQE-Messungen. Die Aktivierung erfolgte für 35 min bei 390 °C (CSS: 380 °C). Vervollständigt wurden die Zellen mit einem NP-Ätzschrift und einem Gold-Rückkontakt.

**Tabelle 6.3.:** Elektrische Kenngrößen der Solarzellen mit gradierten  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schichten, CSS-CdS oder PVD-CdS. Mittelwerte sind in Klammern angegeben.

Pufferschicht	$\eta$ [%]	$J_{sc}$ [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ]	$U_{oc}$ [V]	$FF$ [%]	Anzahl Zellen
CSS 180nm CdS	7,6 (7,2)	-18,8 (-18,5)	0,75 (0,74)	54 (52)	9
PVD 100nm CdS	7,8 (7,5)	-20,3 (-20,2)	0,72 (0,71)	53 (52)	6
50nm CdS+100nm $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$	7,6 (7,5)	-19,7 (-19,5)	0,73 (0,73)	53 (53)	6
25nm CdS+50nm $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$	6,9 (5,3)	-21,0 (-19,75)	0,7 (0,65)	47 (40)	8

Die Zelle mit 50 nm CdS und 100 nm  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  weist im Vergleich zu 100 nm PVD-CdS nur wenig Unterschiede bzw. Verbesserungen auf. Einzig die Stromdichte ist bei der Solarzelle mit PVD-CdS mit  $\sim 0,5 \text{ mA}/\text{cm}^2$  höher, wie auch in der Quanteneffizienz sichtbar (Abb. 6.12b). Die Quanteneffizienz der PVD-CdS-Solarzelle weist im Wellenlängenbereich von 380 nm bis 700 nm konstant höhere Werte als die  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Solarzellen auf. Als mögliche Erklärung für den Bereich bis etwa 500 nm könnte die Dicke des gradierten Bereiches sein. Addiert ergibt sich eine Dicke von 150 nm, die gegenüber der 100 nm dicken CdS-Schicht mehr Licht absorbiert. Zudem limitiert die kleinere Bandlücke des verhältnismäßig dicken  $\text{CdTe}_y\text{S}_{1-y}$  im Vergleich zu reinem CdS die Stromdichte, was an der reduzierten Quanteneffizienz im Bereich 500 nm bis 700 nm liegt. Auf der anderen Seite verschieben  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schichten die spektrale Empfindlichkeit zu größeren Wellenlängen, da die Bandlücke kleiner als bei reinem CdTe ist (siehe Abbildung 2.6b, Abhängigkeit Bandlücke von der Zusammensetzung) [22, 209]. Abbildung 6.13 zeigt den Detailausschnitt zwischen 810 nm bis 890 nm aus Abbildung 6.12b. Diese Verschiebung zu größeren Wellenlängen ist auch bei den hier präparierten Solarzellen mit  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schichten und PVD-CdS zu erkennen. Im Vergleich zu CSS-CdS wird ein zusätzlicher Teil des Sonnenspektrums zur Stromerzeugung ausge-



**Abbildung 6.13:** Ausschnitt der EQE-Messungen aus Abbildung 6.12b. Aufgrund der kleineren Bandlücke im Vergleich zu Cd-Te verschieben  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schichten die spektrale Empfindlichkeit zu größeren Wellenlängen.

nutzt, da durch die kleinere Bandlücke mehr Elektronen-Loch-Paare erzeugt werden. Die geringe Ausprägung könnte auf die insgesamt recht dünnen gradierten Schichten zurückzuführen zu sein. In Abbildung 5.16b sind beispielsweise deutlichere Unterschiede zwischen den einzelnen Kennlinien auszumachen, obwohl lediglich die Rate variiert wurde (siehe Kapitel 5.5). Als Konsequenz der kleineren Bandlücke verringert sich aber  $U_{OC,max}$ , was letztlich den Wirkungsgrad weiter limitiert.

Der Unterschied zwischen den Solarzellen mit Fensterschichten von 50 nm CdS mit 100 nm  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  und 25 nm CdS mit 50 nm  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  ist zum einen eine höhere Stromdichte durch die in Summe geringere Schichtdicke (150 nm vs. 75 nm). Aus den EQE-Messungen ist dies deutlich zu erkennen, da bis zur CdS-Kante (bis 500 nm) als auch durch den dünneren gradierten Bereich (bis 600 nm) eine höhere Ausbeute erzielt wird. Zum anderen wird der Wirkungsgrad aber durch die Abnahme von  $FF$  und  $U_{OC}$  reduziert. Der Grund scheint aber nicht wie bei den Solarzellen mit kathodenzerstäubten CdS in Kapitel 4.5 diskutiert eine zu dünne CdS-Schicht zu sein. Eine direkte Beeinflussung der CdTe-Absorptionskante, wie bei Nakamura et al. [21] beobachtet, konnte nicht festgestellt werden. Zudem ist im Gegensatz zu Solarzellen mit kathodenzerstäubten Schichten keine geringere Quantenausbeute für CdTe sichtbar. Des weiteren reduzierte sich die Anzahl der funktionierenden Solarzellen pro Probe nicht.

Weitere Untersuchungen oder Optimierungen an Solarzellen mit gradierten  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schichten konnten leider aufgrund von Problemen mit dem Aufbau nicht fortgesetzt werden. Allerdings ist die Wirksamkeit einer weiteren Optimierung ohnehin fraglich, da gleiche Ergebnisse mit der CSS-Standardabscheidung erreicht werden können. Neben den höheren Substrattemperaturen ist und bleibt die Aktivierung der wesentliche Punkt. Diese führt unter anderem zu einer Durchmischung an der Grenzfläche zwischen CdS und CdTe, so dass der gleiche Effekt wie mit den gradiert abgeschiedenen  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schichten erzielt wird. Mit dem Unterschied dass der gradierte Bereich auf lediglich wenigen Nanometern ausgebildet wird und somit räumlich begrenzter ausfällt als mit den abgeschiedenen  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schichten. Jensen et al. [98] beobachteten ebenfalls ein Angleichen der Eigenschaften durch

---

den Aktivierungsschritt. Die Autoren erhielten nahezu identische *EQE*-Ergebnisse zwischen üblichen CdS/CdTe-Solarzellen und Solarzellen mit CdS/CdS<sub>0,06</sub>Te<sub>0,94</sub>-Absorber, also nahe der Löslichkeitsgrenze von CdS in CdTe. Vor allem im Bereich der CdTe-Absorptionskante decken sich die Quantenausbeuten durch die Bildung von CdS<sub>0,06</sub>Te<sub>0,94</sub>. Im restlichen Absorber betrug der Schwefelgehalt etwa 1 %. Bei der üblichen Prozessreihenfolge kommt es aufgrund der Schwefeldiffusion ebenfalls zur Bildung von CdS<sub>0,06</sub>Te<sub>0,94</sub>, so dass ungleichmäßige Zusammensetzungen von geringer Bedeutung zur Erreichung guter Wirkungsgrade sind.

---

## 6.4 Zusammenfassung

---

---

### Umsetzbarkeit und Struktur

---

Die CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>-Schichten konnten bei tiefen Temperaturen in beliebigen Stöchiometrien ( $0 < x < 1$ ) über den gesamten Mischungsbereich hergestellt werden, wie anhand von PES- und XRD-Messungen gezeigt wurde. Die aus den PES- und UPS-Messungen bestimmten Werte für CdS, CdTe sowie ermittelte Differenzen  $E_B^{VB}$  zwischen Kernniveaus und Valenzbandmaxima sind mit Werten aus Grenzflächenexperimenten vergleichbar. Die präparierten CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>-Schichten weisen entweder eine hexagonal oder hexagonal-kubische (CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> mit  $x > 0,3$ ) Struktur auf, wie anhand von XRD-Messungen festgestellt wurde. Die aufwachsende Struktur ist dabei unabhängig vom Substrat, wie durch Vergleichsmessungen an Proben mit direkt auf dem TCO abgeschiedenen CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>-Schichten zeigten. Die Gitterkonstante der verschiedenen Zusammensetzungen verläuft auf einer Geraden gemäß der Vegard'schen Regel.

Die per CSS abgeschiedenen CdTe-Schichten wachsen von Beginn an ausschließlich in der kubischen Struktur auf, wobei hexagonale Domänen aufgrund von Stapelfehlern nicht ausgeschlossen werden können. Es konnte eine [111]-Vorzugsrichtung bestimmt werden, die sich nach der Aktivierung jedoch zu einer [400]-Vorzugsrichtung ändert.

---

### Prozessstabilität

---

Nach dem Heizen bei Temperaturen um 400 °C oder einer CdCl<sub>2</sub>-Behandlung zeigte sich eine Entmischung der CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>-Schichten bis zu den Löslichkeitsgrenzen für CdS in CdTe bzw. CdTe in CdS gemäß dem Phasendiagramm. Allerdings ist die Auswirkung auf CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>-Schichten im Solarzellaufbau ungeklärt.

Die Eigenschaften von Solarzelle mit und ohne gradiert abgeschiedener  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schichten zwischen CdS und CdTe sollten mithilfe von  $EQE$ - und  $J$ - $U$ -Messungen miteinander verglichen werden. Aus den Quanteneffizienzmessungen ist eine vermehrte Absorption aufgrund der kleineren Bandlücke der  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schichten ersichtlich. Eine Schichtdickenreduzierung (sowohl CdS als auch  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ ) kann einer Reduzierung von  $J_{SC}$  aber entgegenwirken. Allerdings bedingt dies eine Verschlechterung von  $U_{OC}$  und  $FF$ , so dass sich der Wirkungsgrad geringfügig verschlechtert. Im Vergleich zu der standardmäßigen Abscheidung ohne  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Zwischenschicht wurde keine Verbesserung erzielt.

---

## 7 Zusammenfassung der Arbeit und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war es die CdS- und CdTe-Schichtdicke zu reduzieren und die Grenzflächen zwischen CdS und CdTe zu optimieren. Der Wirkungsgrad der Solarzelle verbessert sich durch die Schichtdickenreduzierung des CdS, da weniger Licht absorbiert wird. Allerdings müssen Kurzschlüsse oder schwache Dioden vermieden werden, was mit dem Standard-Abscheidprozess (CSS) der Arbeitsgruppe nicht möglich ist. Aus diesem Grund wurden in der vorliegenden Arbeit zwei Ansätze verfolgt. Zum einen sollte durch andere Abscheidemethoden, Kathodenzerstäubung und thermisches Verdampfen, eine dünnere aber dichte CdS-Schicht abgeschieden werden. Im Anschluss sollte auch die CdTe-Schichtdicke reduziert werden. Zum anderen sollte durch einen gradierten  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schichtaufbau die CdS-CdTe-Grenzfläche optimiert werden. Durch den kontinuierlichen Übergang sollte eine Gitterfehlانpassung vermieden werden, so dass letztlich die Ladungsträgerrekombination an der Grenzfläche reduziert und der Wirkungsgrad verbessert wird.

Mithilfe unterschiedlicher Analysemethoden sollte ein umfassendes (optisch, morphologisch, chemisch, strukturell und elektronisch) Bild erhalten werden und die Auswirkungen auf den Wirkungsgrad besser verstanden werden. Zu diesem Zweck wurden die Methoden der Photoemissionspektroskopie, Röntgenbeugung, Rasterelektronen- und Rasterkraftmikroskopie sowie Transmissions-, Strom-Spannungs- und Quanteneffizienzmessungen eingesetzt.

Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse sind bereits ausführlich im Anschluss an die jeweiligen Einzelkapitel, 4.6, 5.6 und 6.4, aufgeführt. Zusammengefasst lässt sich festhalten, dass mit den kathodenzerstäubten CdS-Schichten die aussichtsreichsten Ergebnisse hinsichtlich dünner und geschlossener CdS-Schichten erzielt werden konnten. Mit einer Schichtdicke von 75 nm wurden gute Wirkungsgrade erzielt (Abb. 4.28), wobei die CSS-CdTe-Schichtdicke durch die geschlossenen CdS-Schicht zudem auf  $3\mu\text{m}$  reduziert wurde. Eine weitere Verringerung der CdS-Schichtdicke konnte nicht realisiert werden, wobei in der Literatur bei ähnlichen Schichtdicken eine Grenze zu sein scheint [19, 21]. Eine derartige Schichtdicke mit guten Wirkungsgraden wurde mit thermisch verdampften CdS-Schichten nicht erreicht. Als Konsequenz hieraus erfolgte auch keine Optimierung der CdTe-Schichtdicke auf PVD-CdS.

Als Gründe könnten neben dem Energieeintrag während der Abscheidung und der damit

verbundenen unterschiedlichen Struktur, das Vorhandensein von Löchern bei den PVD-CdS-Schichten angeführt werden. Die gesputterten Schichten weisen eine ausgeprägte [0002]-Vorzugsorientierung auf (siehe Abb. 4.17), während bei PVD-Schichten eher eine statistische Orientierung vorliegt (Abb. 5.14). Eindeutig geschlossener sind jedoch die kathodenzerstäubten Schichten, da bei 100 nm dicken CdS-Schichten keine Löcher gefunden wurden (Abb. 4.6). Bei PVD-Schichten hingegen wurden Löcher in den Schichten gefunden (siehe Abb. 5.4). Als weiterer Unterschied könnten auch die CdTe-Texturkoeffizienten auf den jeweiligen CdS-Schichten angeführt werden. Bei kathodenzerstäubten CdS-Schichten wurde eine geringe [440]-Vorzugsrichtung bestimmt (Abb. 4.24), bei PVD-CdS wird eher eine [400]-Richtung vermutet. Die nachgelagerte CdTe-Abscheidung wirkt sich bei beiden CdS-Varianten gleich aus. Die optischen Eigenschaften wurden durch die höhere Abscheidetemperatur verbessert (siehe Abbildungen 4.18 und 5.10), während sich die  $E_F - E_{VBM}$ -Abstände verringerten (siehe Abbildungen 4.21b und 5.13).

Eine Verbesserung des Wirkungsgrades mit gradierten  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schichten konnte nicht erreicht werden, da durch die kleinere  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Bandlücke eine erhöhte Absorption in EQE-Messungen festgestellt wurde. Außerdem scheint durch die standardmäßige  $\text{CdCl}_2$ -Aktivierung eine ähnliche Durchmischung in einem Bereich von wenigen Nanometer erreicht zu werden (siehe Abb. 6.12b).

Als Ausblick könnten neben weiteren Grundlagenuntersuchungen folgende Ansätze zur Verbesserung des Wirkungsgrades von CdS-CdTe-Solarzellen am Fachgebiet Oberflächenforschung untersucht werden:

- Eine weitere Optimierungsmöglichkeit stellt die Behandlung der CdS-Schichten mit  $\text{CdCl}_2$  dar. Durch diesen zusätzlichen Prozessschritt könnte der Verbrauch der CdS-Schicht während der Aktivierung reduziert werden, so dass keine Löcher im CdS entstehen [22, 209].
- Mit dem entworfenen PVD-Kammeraufbau könnten neben  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ - auch  $\text{CdZn}_x\text{S}_{1-x}$ -Schichten abgeschieden werden. Der Vorteil dieser Fensterschichten ist die größere Bandlücke, so dass mehr Licht zum CdTe-Absorber gelangt und die Verwendung einer dickeren Schicht bei gleicher Stromausbeute ermöglicht [23]. Hierdurch können Löcher in den CdS-Schichten oder schwache Dioden vermieden werden. Han et al. [233] konnten mit dünnen ZnS/CdS-Doppelschichten auch schon eine Verbesserung von  $\eta$  erzielen, die auf einer Bildung von  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  durch Diffusion von Cadmium in ZnS basiert.
- Als HRT-Zwischenschicht zum Frontkontakt könnte auch CdO oder  $\text{CdS}_x\text{O}_{1-x}$  verwendet werden. Mit dem Programm für den Sputteraufbau ist ein gradierter  $\text{CdS}_x\text{O}_{1-x}$ -Übergang problemlos realisierbar, der besser an das TCO angepasst wäre. Wu et al.

---

[234] erreichten mit CdS:O Wirkungsgrade um 15 % und zeigten somit das Potential auf. Leider konnten aufgrund von Problemen mit dem Aufbau entsprechende Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

- Generell wäre es auch erstrebenswert den nasschemischen Ätzschritt für den Rückkontakt zu ersetzen (oder zu eliminieren), da dieser relativ aggressiv ist [202]. Das Ätzen entlang der Korngrenzen führt gerade bei dünnen CdTe-Schichten zu großen Problemen mit Kurzschlüssen.





---

# Literaturverzeichnis

- [1] Intergovernmental Panel on Climate Change. Fifth Assessment Report (AR5), 2013.
- [2] International Energy Agency. World Energy Outlook, 2011.
- [3] George W. Crabtree and Nathan S. Lewis. Solar energy conversion. *Physics Today*, 60(3):37–42, March 2007.
- [4] J. Nitsch, W Krewitt, M. Nast, P. Viebahn, S. Gärtner, M. Pehnt, G. Reinhardt, R. Schmidt, A. Uihlein, K. Scheurlen, C. Barthel, M. Fishedick, and F. Merten. Ökologisch optimierter Ausbau der Nutzung der Erneuerbaren Energien in Deutschland. Technical Report FKZ 901 41 803, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 2004.
- [5] Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta, and Ewan D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 41). *Progress In Photovoltaics*, 21(1):1–11, January 2013.
- [6] Y. Yan, M. M. Al-Jassim, K. M. Jones, S. H. Wei, and S. B. Zhang. Observation and first-principles calculation of buried wurtzite phases in zinc-blende CdTe thin films. *Applied Physics Letters*, 77(10):1461–1463, September 2000.
- [7] B. E. McCandless and J. R. Sites. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. John Wiley and Sons Ltd., 2003.
- [8] First Solar Inc. First solar sets new world record for cd-te solar cell efficiency. Pressemitteilung vom 26.02.2013, <http://investor.firstsolar.com/releasedetail.cfm?ReleaseID=743398> (aufgerufen am 05.10.2013).
- [9] First Solar Inc. First solar passes \$1 per watt industry milestone. Pressemitteilung 24.02.2009, <http://investor.firstsolar.com/releasedetail.cfm?ReleaseID=571539> (aufgerufen am 05.10.2013).
- [10] First Solar Inc. First solar, inc. announces fourth quarter and full-year 2012 financial results. Pressemitteilung von 26.02.2013, <http://investor.firstsolar.com/releasedetail.cfm?ReleaseID=743402> (aufgerufen am 05.10.2013).

- 
- [11] S. M. Sze and K. K Ng. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [12] S. H. Wei and S. B. Zhang. Chemical trends of defect formation and doping limit in II-VI semiconductors: The case of CdTe. *Physical Review B*, 66(15):155211, October 2002.
- [13] S. H. Wei and S. B. Zhang. First-principles study of doping limits of CdTe. *Physica Status Solidi B-basic Research*, 229(1):305–310, 2002.
- [14] D. Bonnet. The CdTe thin film solar cell-an overview. *International Journal of Solar Energy*, 12(1-4):1–14, 1992.
- [15] U. V. Desnica. Doping limits in II-VI compounds - Challenges, problems and solutions. *Progress In Crystal Growth and Characterization of Materials*, 36(4):291–357, 1998.
- [16] U. Rau and M. Schmidt. Electronic properties of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells aspects of heterojunction formation. *Thin Solid Films*, 387(1-2):141–146, May 2001.
- [17] J. Fritsche, D. Kraft, A. Thissen, T. Mayer, A. Klein, and W. Jaegermann. Band energy diagram of CdTe thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 403:252–257, February 2002.
- [18] R. C. Weast, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 55th edition, 1974.
- [19] J. E. Granata, J. R. Sites, G. Contreras-Puente, and A. D. Compaan. Effect of CdS thickness on CdS/CdTe quantum efficiency. *Conference Record of the Twenty Fifth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1996*, pages 853–856, January 1996.
- [20] N. R. Paudel, V. V. Plotnikov, C. McClellan, K. A. Wieland, X. Liu, and A. D. Compaan. CdTe cell stability vs. CdS thickness. *Proceedings of the 2009 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC 2009)*, January 2009.
- [21] K. Nakamura, M. Gotoh, T. Fujihara, T. Toyama, and H. Okamoto. Influence of CdS window layer on 2- $\mu$ m thick CdS/CdTe thin film solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 75(1-2):185–192, January 2003.
- [22] B. E. McCandless and S. S. Hegedus. Influence of CdS window layers on thin film CdS/CdTe solar cell performance. *Conference Record of the Twenty Second IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1991*, pages 967–972, January 1991.
- [23] B. E. McCandless and R. W. Birkmire. Influence of window and absorber layer processing on device operation in superstrate thin film CdTe solar cells. *Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 2000 (Cat. No.00CH37036)*, pages 491–494, January 2000.
-

- 
- [24] R. R. Potter, C. Eberpacher, and L. B. Fabick. Device analysis of CuInSe<sub>2</sub>/(Cd, Zn)S/ZnO solar cells. In *Conference Record of the 18 IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 1659–1664, 1985.
- [25] A. L. Fahrenbruch and R. H. Bube. *Fundamentals of Solar Cells: Photovoltaic Energy Conversion*. Academic Press INC., 1983.
- [26] P. Würfel. *Physik der Solarzellen*. Spektrum Akademischer Verlag, 2000.
- [27] W. H. Baur. Über die Verfeinerung der Kristallstrukturbestimmung einiger Vertreter des Rutiltyps - TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub> und MgF<sub>2</sub>. *Acta Crystallographica*, 9(5):515–520, 1956.
- [28] T. Arai. The Study of the Optical Properties of Conducting Tin Oxide Films and Their Interpretation In Terms of A Tentative Band Scheme. *Journal of the Physical Society of Japan*, 15(5):916–927, 1960.
- [29] S. F. Reddaway and D. A. Wright. Optical Properties of Tin Oxide Crystals. *British Journal of Applied Physics*, 16(2):195–198, 1965.
- [30] B. Stjerna, E. Olsson, and C. G. Granqvist. Optical and Electrical-properties of Radio-frequency Sputtered Tin Oxide-films Doped With Oxygen Vacancies, F, Sb, Or Mo. *Journal of Applied Physics*, 76(6):3797–3817, September 1994.
- [31] K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya. Transparent Conductors - A Status Review. *Thin Solid Films*, 102(1):1–46, 1983.
- [32] O. Madelung. *Semiconductors: Data Handbook*. Springer, 1996.
- [33] S. B. Zhang, S. H. Wei, and A. Zunger. A phenomenological model for systematization and prediction of doping limits in II-VI and I-III-VI<sub>2</sub> compounds. *Journal of Applied Physics*, 83(6):3192–3196, March 1998.
- [34] M. Schlueter. Chemical Trends In Metal-semiconductor Barrier Heights. *Physical Review B*, 17(12):5044–5047, 1978.
- [35] J. Perrenoud, S. Buecheler, and A. N. Tiwari. Flexible CdTe solar cells with high photovoltaic conversion efficiency. *Proceedings of the 2009 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC 2009)*, January 2009.
- [36] J. Perrenoud, B. Schaffner, S. Buecheler, and A. N. Tiwari. Fabrication of flexible CdTe solar modules with monolithic cell interconnection. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95:S8–S12, May 2011.

- 
- [37] A. Romeo, D. L. Batzner, H. Zogg, and A. N. Tiwari. Recrystallization in CdTe/CdS. *Thin Solid Films*, 361:420–425, February 2000.
- [38] C. S. Ferekides, D. Marinskiy, V. Viswanathan, B. Tetali, V. Palekis, P. Selvaraj, and D. L. Morel. High efficiency CSS CdTe solar cells. *Thin Solid Films*, 361:520–526, February 2000.
- [39] H. R. Moutinho, D. Albin, Y. Yan, R. G. Dhere, X. Li, C. Perkins, C. S. Jiang, B. To, and M. M. Al-Jassim. Deposition and properties of CBD and CSS CdS thin films for solar cell application. *Thin Solid Films*, 436(2):175–180, July 2003.
- [40] Y. H. Lee, W. J. Lee, Y. S. Kwon, G. Y. Yeom, and J. K. Yoon. Effects of CdS substrates on the physical properties of polycrystalline CdTe Films. *Thin Solid Films*, 341(1-2):172–175, March 1999.
- [41] E. M. Feldmeier, A. Fuchs, J. Schaffner, H. . J. Schimper, A. Klein, and W. Jaegermann. Comparison between the structural, morphological and optical properties of CdS layers prepared by Close Space Sublimation and RF magnetron sputtering for CdTe solar cells. *Thin Solid Films*, 519(21):7596–7599, August 2011.
- [42] M. Shao and A. D. Compaan. Effect of energetic particle bombardment on the microstructure of sputtered CdTe and CdS films. *Microscopy Research and Technique*, 33(6):528–528, April 1996.
- [43] J. Tousekova, D. Kindl, L. Dobiasova, and J. Tousek. Influence of growth and microstructure of chemical deposited CdS films on the electrical properties of CdS/CdTe solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 53(1-2):177–188, May 1998.
- [44] A. Romeo, D. L. Batzner, H. Zogg, C. Vignali, and A. N. Tiwari. Influence of CdS growth process on structural and photovoltaic properties of CdTe/CdS solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 67(1-4):311–321, March 2001.
- [45] T. L. Chu. *Current Topics in Photovoltaics*, volume 3. Academic Press, New York, 1988.
- [46] M. P. R. Panicker, M. Knaster, and F. A. Kroger. Cathodic Deposition of Cdte From Aqueous-electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 125(4):566–572, 1978.
- [47] R. C. Sharma and Y. A. Chang. The CdS System (Cadmium Sulfur). *Journal of Phase Equilibria*, 17(5):425–431, 1996.
- [48] R. H. Bube. *Photovoltaic materials*. Imperial College Press, 1998.
- [49] D. Kraft. *Präparation und Charakterisierung von Dünnschichtmaterialsystemen für die Rückkontaktbildung bei polykristallinen CdTe-Dünnschichtsolarzellen*. PhD thesis, Technische Universität Darmstadt, 2004.
-

- 
- [50] H. R. Moutinho, M. M. Al-Jassim, F. A. Abulfotuh, D. H. Levi, P. C. Dippo, R. G. Dhere, and L. L. Kazmerski. Studies of recrystallization of CdTe thin films after CdCl<sub>2</sub> treatment. *Conference Record of the Twenty Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1997 (Cat. No.97CB36026)*, pages 431–434, January 1997.
- [51] A. Gupta, V. Parikh, and A. D. Compaan. High efficiency ultra-thin sputtered CdTe solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(15):2263–2271, September 2006.
- [52] R. G. Bohn, L. Yuxin, S. Meilun, C. N. Tabory, F. Zhirong, A. Fischer, and A. D. Compaan. Raman, photoluminescence, and SEM studies of CdS and CdTe films grown by RF sputtering and laser physical vapor deposition. *Conference Record of the Twenty Third IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1993 (Cat. No.93CH3283-9)*, January 1993.
- [53] N. W. Duffy, L. M. Peter, R. L. Wang, D. W. Lane, and K. D. Rogers. Electrodeposition and characterisation of CdTe films for solar cell applications. *Electrochimica Acta*, 45(20):3355–3365, 2000.
- [54] N. Nakayama, H. Matsumoto, A. Nakano, S. Ikegami, H. Uda, and T. Yamashita. Screen Printed Thin Film CdS/CdTe Solar Cell. *Japanese Journal of Applied Physics*, 19:703–712, 1980.
- [55] J. T. Moon, K. C. Park, and H. B. Im. Photovoltaic properties of CdS/CdTe Solar-cells sintered with CdCl<sub>2</sub>. *Solar Energy Materials*, 18(1-2):53–60, December 1988.
- [56] D. G. Moon and H. B. Im. Optical and Electrical-properties of CdS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> Films. *Powder Metallurgy*, 35(1):53–56, 1992.
- [57] M. A. Santana-Aranda and M. Melendez-Lira. Screen printed CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> films, structural and optical characterization. *Applied Surface Science*, 175:538–542, May 2001.
- [58] R. C. Sharma and Y. A. Chang. The Cd-Te (Cadmium-Telluride) System. *Bulletin of Alloy Phase diagrams*, 10(4):334–339, 1989.
- [59] W. Jaegermann, A. Klein, and T. Mayer. Interface Engineering of Inorganic Thin-Film Solar Cells - Materials-Science Challenges for Advanced Physical Concepts. *Advanced Materials*, 21(42):4196–4206, November 2009.
- [60] K. Durose, M. A. Cousins, D. S. Boyle, J. Beier, and D. Bonnet. Grain boundaries and impurities in CdTe/CdS solar cells. *Thin Solid Films*, 403:396–404, February 2002.
- [61] K. Durose, D. Boyle, A. Abken, C. J. Ottley, P. Nollet, S. Degrave, M. Burgelman, R. Wendt, J. Beier, and D. Bonnet. Key aspects of CdTe/CdS solar cells. *Physica Status Solidi B-basic Research*, 229(2):1055–1064, 2002.
-

- 
- [62] A. Rockett. *The Materials Science of Semiconductors*. Springer, 2008.
- [63] S. A. Ringel, A. W. Smith, M. H. MacDougall, and A. Rohatgi. The Effects of  $\text{CdCl}_2$  on the Electronic properties of Molecular-beam Epitaxially Grown  $\text{CdTe/CdS}$  Heterojunction Solar cells. *Journal of Applied Physics*, 70(2):881–889, July 1991.
- [64] T. X. Zhou, N. Reiter, R. C. Powell, R. Sasala, and P. V. Meyers. Vapor chloride treatment of polycrystalline  $\text{CdTe/CdS}$  films. *1994 IEEE First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion. Conference Record of the Twenty Fourth IEEE Photovoltaic Specialists Conference-1994 (Cat.No.94CH3365-4)*, 1:103–106, 1994.
- [65] S. Mazzamuto, L. Vaillant, A. Bosio, N. Romeo, N. Armani, and G. Salviati. A study of the  $\text{CdTe}$  treatment with a Freon gas such as  $\text{CHF}_2\text{Cl}$ . *Thin Solid Films*, 516(20):7079–7083, August 2008.
- [66] L. Vaillant, N. Armani, L. Nasi, G. Salviati, A. Bosio, S. Mazzamuto, and N. Romeo. Interface properties of  $\text{HCF}_2\text{Cl}$  annealed  $\text{CdTe}$  thin films for solar cells applications. *Thin Solid Films*, 516(20):7075–7078, August 2008.
- [67] J. Luschitz, B. Siepchen, J. Schaffner, K. Lakus-Wollny, G. Haindl, A. Klein, and W. Jaegermann.  $\text{CdTe}$  thin film solar cells: Interrelation of nucleation, structure, and performance. *Thin Solid Films*, 517(7):2125–2131, February 2009.
- [68] M. Terheggen, H. Heinrich, G. Kostorz, A. Romeo, D. Baetzner, A. N. Tiwari, A. Bosio, and N. Romeo. Structural and chemical interface characterization of  $\text{CdTe}$  solar cells by transmission electron microscopy. *Thin Solid Films*, 431:262–266, May 2003.
- [69] H. R. Moutinho, M. M. Al-Jassim, D. H. Levi, P. C. Dippo, and L. L. Kazmerski. Effects of  $\text{CdCl}_2$  treatment on the recrystallization and electro-optical properties of  $\text{CdTe}$  thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology A-vacuum Surfaces and Films*, 16(3):1251–1257, May 1998.
- [70] D. H. Levi, H. R. Moutinho, F. S. Hasoon, B. M. Keyes, R. K. Ahrenkiel, M. AlJassim, L. L. Kazmerski, and R. W. Birkmire. Micro through nanostructure investigations of polycrystalline  $\text{CdTe}$ : Correlations with processing and electronic structures. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 41-2:381–393, June 1996.
- [71] R. W. Birkmire and E. Eser. Polycrystalline thin film solar cells: Present status and future potential. *Annual Review of Materials Science*, 27:625–653, 1997.
- [72] K. Nakamura, T. Fujihara, T. Toyama, and H. Okamoto. Influence of  $\text{CdCl}_2$  treatment on structural and electrical properties of highly efficient  $2\mu\text{m}$ -thick  $\text{CdS/CdTe}$  thin film solar cells. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-regular Papers Short Notes & Review Papers*, 41(7A):4474–4480, July 2002.



- 
- [73] D. W. Lane. A review of the optical band gap of thin film  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ . *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(9):1169–1175, May 2006.
- [74] P. D. Paulson and V. Dutta. Study of in situ  $\text{CdCl}_2$  treatment on CSS deposited CdTe films and CdS/CdTe solar cells. *Thin Solid Films*, 370(1-2):299–306, July 2000.
- [75] J. N. Duenow, R. G. Dhere, H. R. Moutinho, B. To, J. W. Pankow, D. Kuciauskas, and T. A. Gessert. CdS/CdTe solar cells containing directly-deposited  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  alloy layers. *2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC 2011)*, January 2011.
- [76] J. Fritsche, A. Klein, and W. Jaegermann. Thin film solar cells: Materials science at interfaces. *Advanced Engineering Materials*, 7(10):914–920, October 2005.
- [77] D. W. Lane, K. D. Rogers, J. D. Painter, D. A. Wood, and M. E. Ozsan. Structural dynamics in CdS-CdTe thin films. *Thin Solid Films*, 361:1–8, February 2000.
- [78] J. Pantoja-Enriquez, E. Gomez-Barojas, R. Silva-Gonzalez, and U. Pal. S and Te interdiffusion in CdTe/CdS hetero junction. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(15-16):1392–1397, September 2007.
- [79] E. Gomez-Barojas, R. Silva-Gonzalez, and J. Pantoja-Enriquez. Determination of the interdiffusion coefficient for the CdS/CdTe heterostructure by AES sputter depth profiling. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(15):2235–2240, September 2006.
- [80] K. Ohata, J. Saraie, and T. Tanaka. Phase-Diagram of CdS-CdTe pseudobinary system. *Japanese Journal of Applied Physics*, 12(8):1198–1204, 1973.
- [81] B. E. McCandless, G. M. Hanket, D. G. Jensen, and R. W. Birkmire. Phase behavior in the CdTe-CdS pseudobinary system. *Journal of Vacuum Science & Technology A-vacuum Surfaces and Films*, 20(4):1462–1467, July 2002.
- [82] S. Y. Nunoue, T. Hemmi, and E. Kato. Mass-spectrometric Study of the Phase Boundaries of the CdS-CdTe System. *Journal of the Electrochemical Society*, 137(4):1248–1251, April 1990.
- [83] D. A. Wood, K. D. Rogers, D. W. Lane, G. J. Conibeer, and D. Parton. A study of the phase boundaries and lattice parameters of the CdS-CdTe pseudobinary system. *Journal of Materials Science Letters*, 17(17):1511–1514, September 1998.
- [84] B. E. McCandless, M. G. Engelmann, and R. W. Birkmire. Interdiffusion of CdS/CdTe thin films: Modeling x-ray diffraction line profiles. *Journal of Applied Physics*, 89(2):988–994, January 2001.

- 
- [85] D. W. Lane, G. J. Conibeer, D. A. Wood, K. D. Rogers, P. Capper, S. Romani, and S. Hearne. Sulphur diffusion in CdTe and the phase diagram of the CdS-CdTe pseudo-binary alloy. *Journal of Crystal Growth*, 197(3):743–748, February 1999.
- [86] D. Bonnet. Preparation and properties of polycrystalline  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  films. *Physica Status Solidi A*, 3(4):913–19, 1970.
- [87] R. Radojcic, A. E. Hill, and M. J. Hampshire. Preparation and Properties of Graded Band-gap  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  Thin-film Solar-cells. *Solar Cells*, 4(2):121–126, 1981.
- [88] R. Pal, J. Dutta, S. Chaudhuri, and A. K. Pal.  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  Films - Preparation and Properties. *Journal of Physics D-applied Physics*, 26(4):704–710, April 1993.
- [89] S. K. J. Al-Ani, M. N. Makadsi, I. K. Al-Shakarchi, and C. A. Hogarth. Preparation, and structural, optical and electrical properties of the  $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$  system. *Journal of Materials Science*, 28(1):251–258, January 1993.
- [90] M. N. Makadsi, S. K. J. Al-A, I. K. Shakarchi, and C. A. Hogarth. Dependence of Electrical-conductivity and Bandgap of the Graded System  $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$  On the Structure and Annealing Treatment. *International Journal of Electronics*, 76(5):857–864, May 1994.
- [91] D. A. Wood, K. D. Rogers, D. W. Lane, and J. A. Coath. Optical and structural characterization of  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  thin films for solar cell applications. *Journal of Physics-condensed Matter*, 12(19):4433–4450, May 2000.
- [92] D. A. Wood, D. W. Lane, K. D. Rogers, and J. A. Coath. Optical properties of  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  polycrystalline thin films. *Journal of Electronic Materials*, 28(12):1403–1408, December 1999.
- [93] E. K. Al-Shakarchi. Phase Transformation of a  $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$  thin Film under an Annealing Process. *Journal of the Korean Physical Society*, 57(6):1421–1425, December 2010.
- [94] M. Terheggen, H. Heinrich, G. Kostorz, D. Baetzner, A. Romeo, and A. N. Tiwari. Analysis of bulk and interface phenomena in CdTe/CdS thin-film solar cells. *Interface Science*, 12(2-3):259–266, April 2004.
- [95] B. E. McCandless, L. V. Moulton, and R. W. Birkmire. Recrystallization and sulfur diffusion in  $\text{CdCl}_2$ -treated CdTe/CdS thin films. *Progress In Photovoltaics*, 5(4):249–260, 1997.
- [96] A. Rohatgi, R. Sudharsanan, S. A. Ringel, and M. H. MacDougall. Growth and Process Optimization of Cdte and CdznTe Polycrystalline Films For High-efficiency Solar-cells. *Solar Cells*, 30(1-4):109–122, May 1991.
-

- 
- [97] J. S. Lee and H. B. Im. Effects of Junction Formation Conditions On the Photovoltaic Properties of Sintered CdS/CdTe Solar-cells. *Journal of Materials Science*, 21(3):980–984, March 1986.
- [98] D. G. Jensen, B. E. McCandless, and R. W. Birkmire. Thin film cadmium telluride-cadmium sulfide alloys and devices. *Conference Record of the Twenty Fifth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1996*, pages 773–776, January 1996.
- [99] J. Sarlund, M. Ritala, M. Leskela, E. Siponmaa, and R. Zilliacus. Characterization of etching procedure in preparation of CdTe solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 44(2):177–190, November 1996.
- [100] D. Kraft, A. Thissen, J. Broetz, S. Flege, M. Campo, A. Klein, and W. Jaegermann. Characterization of tellurium layers for back contact formation on close to technology treated CdTe surfaces. *Journal of Applied Physics*, 94(5):3589–3598, September 2003.
- [101] C. R. Corwine, A. O. Pudov, M. Gloeckler, S. H. Demtsu, and J. R. Sites. Copper inclusion and migration from the back contact in CdTe solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 82(4):481–489, May 2004.
- [102] L. I Maissel and R. Glang. *Handbook of Thin Film Technology*. McGraw-Hill, New York, 1983.
- [103] J. Luschitz. *Morphologie der Halbleiterschichten innerhalb der CdTe-Solarzelle: Wachstumsregime des Cadmiumtellurids und deren Auswirkungen auf die Solarzelleneigenschaften*. Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2009.
- [104] M. Ohring. *The Materials Science of Thin Films*. Academic Press, 1992.
- [105] K. Ellmer. Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties. *Journal of Physics D-applied Physics*, 33(4):R17–R32, February 2000.
- [106] S. Ido and K. Nakamura. Computational simulations on electron orbits in magnetron sputtering plasmas. *Vacuum*, 47(6-8):1035–1038, June 1996.
- [107] K. Wasa, M. Kitabatake, and H. Adachi. *Thin Film Materials Technology- Sputtering of Compound Materials*. William Andrew, Inc., 2004.
- [108] E. Kay. Magnetic Field Effects On An Abnormal Truncated Glow Discharge and Their Relation To Sputtered Thin-film Growth. *Journal of Applied Physics*, 34(4):760–768, 1963.

- 
- [109] B. Window and N. Savvides. Unbalanced DC Magnetrons As Sources of High Ion Fluxes. *Journal of Vacuum Science & Technology A-vacuum Surfaces and Films*, 4(3):453–456, May 1986.
- [110] B. Window and G. L. Harding. Characterization of Radio-frequency Unbalanced Magnetrons. *Journal of Vacuum Science & Technology A-vacuum Surfaces and Films*, 10(5):3300–3304, September 1992.
- [111] G. A. Shirn and W. L. Patterson. Vacuum Systems For Sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 7(3):453–&, 1970.
- [112] W. L. Patterson and G. A. Shirn. Sputtering of Nickel-chromium Alloys. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 4(6):343–&, 1967.
- [113] K. Senthil, D. Mangalaraj, S. K. Narayandass, B. Y. Hong, Y. Roh, C. S. Park, and Y. Yi. Argon and nitrogen implantation effects on the structural and optical properties of vacuum evaporated cadmium sulphide thin films. *Semiconductor Science and Technology*, 17(2):97–103, February 2002.
- [114] B. Späth. *Rückkontaktbildung von CdTe-Solarzellen: Mechanismen und elektronische Eigenschaften*. Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2007.
- [115] R. A. Heafer. *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie, Teil 1 Beschichtungen von Oberflächen*. Springer-Verlag, 1987.
- [116] H. Wenzl. *Dünne Schichten und Schichtsysteme*. Forschungszentrum Jülich GmbH, Vorlesungsmanuskript zum 17. IFF-Ferienkurs edition, 1986. S. 71 ff.
- [117] P. Goldfinger and M. Jeunehomme. Mass Spectrometric and Knudsen-cell Vaporization Studies of Group 2b-6b Compounds. *Transactions of the Faraday Society*, 59(492):2851–2867, 1963.
- [118] R. Glang, J. G. Kren, and W. J. Patrick. Vacuum Evaporation of Cadmium Telluride. *Journal of the Electrochemical Society*, 110(5):407–412, 1963.
- [119] G. A. Somorjai and D. W. Jepsen. Evaporation Mechanism of Cds Single Crystals .1. Surface Concentration + Temperature Dependence of Evaporation Rate. *Journal of Chemical Physics*, 41(5):1389–1393, 1964.
- [120] K. Senthil, D. Mangalaraj, and S. K. Narayandass. Structural and optical properties of CdS thin films. *Applied Surface Science*, 169:476–479, January 2001.
- [121] J. Schaffner. *Herstellung von CdTe-Dünnschichtsolarzellen bei reduzierten Abscheidetemperaturen*. Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2012.

- 
- [122] A. Einstein. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichts betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik*, 17(4):132, 1905.
- [123] A. Klein, T. Mayer, A. Thissen, and W. Jaegermann. Photoelectron Spectroscopy in Materials Science and Physical Chemistry. *Bunsen-Magazin*, 10(4):124–139, 2008.
- [124] I. Olefjord. *Surface Characterization: A User's Sourcebook*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 1997.
- [125] R. Schafrank and A. Klein. In situ photoemission study of the contact formation of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> with Cu and Au. *Solid State Ionics*, 177(19-25):1659–1664, 2006.
- [126] T. N. Rhodin and J. W. Gadzuk. Electron spectroscopy and surface chemical bonding. *The nature of the surface chemical bond*, pages 115–273, 1979.
- [127] M. P. Seah and W. A. Dench. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and Interface Analysis*, 1(1):2–11, 1979.
- [128] D. A. Shirley. Valence Band-Structure from High-Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). *Bulletin of American Physical Society*, 18(3):314–315, 1973.
- [129] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics, Inc., 1995.
- [130] S. L. Flegler, J. W. Heckmann, and K. L. Klomparens. *Elektronenmikroskopie: Grundlagen, Methoden, Anwendungen*. Spektrum-Akademischer Verlag, 1995.
- [131] G. Pfefferkorn and L. Reimer. *Rasterelektronenmikroskopie*. Springer-Verlag, 1973.
- [132] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, 56(9):930–933, March 1986.
- [133] L. Spiess, R. Schwarzer, H. Behnken, and G. Teichert. *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. B. G. Teubner Verlag, 2005.
- [134] Y. Roussillon, V. G. Karpov, D. Shvydka, J. Drayton, and A. D. Compaan. Back contact and reach-through diode effects in thin-film photovoltaics. *Journal of Applied Physics*, 96(12):7283–7288, December 2004.
- [135] S. H. Demtsu and J. R. Sites. Effect of back-contact barrier on thin-film CdTe solar cells. *Thin Solid Films*, 510(1-2):320–324, July 2006.
- [136] P. Nollet, M. Burgelman, and S. Degraeve. The back contact influence on characteristics of CdTe/CdS solar cells. *Thin Solid Films*, 361:European Mat Res Soc, February 2000.

- 
- [137] A. Niemegeers and M. Burgelman. Effects of the Au/CdTe back contact on IV and CV characteristics of Au/CdTe/CdS/TCO solar cells. *Journal of Applied Physics*, 81(6):2881–2886, March 1997.
- [138] M. Koentges, R. Reineke-Koch, P. Nollet, J. Beier, R. Schaffler, and J. Parisi. Light induced changes in the electrical behavior of CdTe and Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. *Thin Solid Films*, 403:280–286, February 2002.
- [139] A. Decker. *Farbstoffsensibilisierung von Dünnschichtsilizium für photovoltaische Anwendungen*. PhD thesis, Technische Universität Darmstadt, 2012.
- [140] P. A. Flournoy, G. Wyntjes, and R. W. McClure. White-light interferometric thickness gauge. *Applied Optics*, 11(9):1907–1915, 1972.
- [141] J.-H. Lee, B.-S. Moon, and H. Jung. Comparative studies of the properties of CdS films deposited on different substrates by R.F. sputtering. *Thin Solid Films*, 511-512:299–303, 2006.
- [142] I. Mártil, G. Gonzalez-Diaz, and F. Sanchez-Quesada. Heat-treatment of RF Sputtered CdS Films For Solar-cell Applications. *Solar Energy Materials*, 12(5):345–352, 1985.
- [143] F. B. Micheletti and P. Mark. Ambient-sensitive Photoelectronic Behavior of CdS Sintered Layers. *Journal of Applied Physics*, 39(11):5274–5282, 1968.
- [144] R. Wendt, A. Fischer, D. Grecu, and A. D. Compaan. Improvement of CdTe solar cell performance with discharge control during film deposition by magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, 84(5):2920–2925, September 1998.
- [145] J. Schaffner, E. Feldmeier, A. Swirschuk, H.-J. Schimper, A. Klein, and W. Jaegermann. Influence of substrate temperature, growth rate and TCO substrate on the properties of CSS deposited CdS thin films. *Thin Solid Films*, 519(21):7556–7559, August 2011.
- [146] A. Seth, G. B. Lush, J. C. McClure, V. P. Singh, and D. Flood. Growth and characterization of CdTe by close spaced sublimation on metal substrates. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 59(1-2):35–49, September 1999.
- [147] J. A. Thornton. Influence of Substrate Temperature and Deposition Rate On Structure of Thick Sputtered Cu Coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 12(4):830–835, 1975.
- [148] S. Jimenez-Sandoval, M. Melendez-Lira, and I. Hernandez-Calderon. Crystal-structure and Energy-gap of CdTe Thin-films Grown By Radio-frequency Sputtering. *Journal of Applied Physics*, 72(9):4197–4202, November 1992.

- 
- [149] Y. H. Sun, Y. J. Ge, W. W. Li, D. J. Huang, F. Chen, L. Y. Shang, P. X. Yang, and J. H. Chu. Structural and optical analysis of CdS thin films grown by magnetron sputtering technique. *Journal of Physics: Conference Series*, 276, January 2011.
- [150] K. Wandelt. Photoemission studies of adsorbed oxygen and oxide layers. *Surface Science Reports*, 2(1):1–121, 1982.
- [151] S. Ciampi, V. DiCastro, and G. Polzonetti. XPS Study of Cadmium Oxidation In Air. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 56(2):R1–R6, May 1991.
- [152] H. El Maliki, J. C. Bernede, S. Marsillac, J. Pinel, X. Castel, and J. Pouzet. Study of the influence of annealing on the properties of CBD-CdS thin films. *Applied Surface Science*, 205(1-4):65–79, January 2003.
- [153] J. Fritsche. *Halbleitergrenzflächen polykristalliner CdTe-Dünnschichtsolarzellen Charakterisierung und Modifizierung elektronischer Eigenschaften*. Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2003.
- [154] B. Siepchen. *Modelluntersuchungen an Heterogrenzflächen von II-VI-Halbleitern*. Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2011.
- [155] O. P. Tkachenko, E. S. Shpiro, M. Wark, G. Schulze-Kloff, and N. I. Jaeger. X-ray Photoelectron/x-ray Excited Auger-electron Spectroscopic Study of Highly Dispersed Semiconductor CdS and CdO Species In Zeolites. *Journal of the Chemical Society-faraday Transactions*, 89(21):3987–3994, November 1993.
- [156] F. Säuberlich. *Oberflächen und Grenzflächen polykristalliner kathodenzerstäubter Zinkoxid-Dünnschichten*. Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2006.
- [157] I. B. Rufus, V. Ramakrishnan, B. Viswanathan, and J. C. Kuriacose. Surface-analysis of Rh/CdS. *Journal of Materials Science Letters*, 14(1):15–18, January 1995.
- [158] F. Säuberlich, J. Fritsche, R. Hunger, and A. Klein. Properties of sputtered ZnO films and its interfaces with CdS. *Thin Solid Films*, 431:378–381, May 2003.
- [159] J. Fritsche, A. Thissen, A. Klein, and W. Jaegermann. Oriented growth and band alignment at the CdTe/CdS interface. *Thin Solid Films*, 387(1-2):158–160, May 2001.
- [160] A. Klein, C. Koerber, A. Wachau, F. Saeuberlich, Y. Gassenbauer, S. P. Harvey, D. E. Proffit, and T. O. Mason. Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics: Manipulation of Fermi Level, Work Function and Energy Band Alignment. *Materials*, 3(11):4892–4914, November 2010.
- [161] A. Klein and F. Säuberlich. *Transparent Conductive Zinc Oxide*. Springer Series in Materials Science 104. Springer, 2008.



- 
- [162] M. Ruckh, D. Schmid, and H. W. Schock. Photoemission-studies of the ZnO/CdS Interface. *Journal of Applied Physics*, 76(10):5945–5948, November 1994.
- [163] J. Fritsche, A. Gunst, A. Thißen, R. Gegenwart, A. Klein, and W. Jaegermann. CdTe thin film solar cells: The CdS/SnO<sub>2</sub> front contact. *MRS Proceedings*, 668 H5.1, 2001.
- [164] L. Weinhardt, C. Heske, E. Umbach, T. P. Niesen, S. Visbeck, and F. Karg. Band alignment at the i-ZnO/CdS interface in Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> thin-film solar cells. *Applied Physics Letters*, 84(16):3175–3177, April 2004.
- [165] G. V. Rao, F. Sauberlich, and A. Klein. Influence of Mg content on the band alignment at CdS/(Zn,Mg)O interfaces. *Applied Physics Letters*, 87(3), July 2005.
- [166] C. Platzer-Bjorkman, T. Torndahl, D. Abou-Ras, J. Malmstrom, J. Kessler, and L. Stolt. Zn(O,S) buffer layers by atomic layer deposition in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> based thin film solar cells: Band alignment and sulfur gradient. *Journal of Applied Physics*, 100(4), August 2006.
- [167] V. Krishnakumar, K. Ramamurthi, A. Klein, and W. Jaegermann. Band alignment of differently treated TCO/CdS interface. *Thin Solid Films*, 517(7):2258–2261, February 2009.
- [168] A. Klein, C. Koerber, A. Wachau, F. Saeuberlich, Y. Gassenbauer, R. Schafraneck, S. P. Harvey, and T. O. Mason. Surface potentials of magnetron sputtered transparent conducting oxides. *Thin Solid Films*, 518(4):1197–1203, December 2009.
- [169] C. Koerber, J. Suffner, and A. Klein. Surface energy controlled preferential orientation of thin films. *Journal of Physics D-applied Physics*, 43(5), February 2010.
- [170] J. Ahn and J. W. Rabalais. Composition and structure of the Cd- and S-terminated CdS0001-(1x1) surfaces. *Journal of Physical Chemistry B*, 102(1):223–229, January 1998.
- [171] Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Pattern, CdS hexagonal, PDF-2 card 60-8.
- [172] Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Pattern, CdS cubic, PDF-2 card 80-19.
- [173] Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Pattern, SnO<sub>2</sub> tetragonal, PDF-2 card 77-452.

- 
- [174] W. Li, S. Hu, J. Zheng, L. Feng, and D. Yang. The Influence of Preparing Conditions on the Properties of CdS Polycrystalline Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering. In *Power and Energy Engineering Conference (APPEEC), 2010 Asia-Pacific*, pages 1–4, March 2010.
- [175] J. J. Robbins, J. Harvey, J. Leaf, C. Fry, and C. A. Wolden. Transport phenomena in high performance nanocrystalline ZnO:Ga films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 473(1):35–40, February 2005.
- [176] S. Semancik and R. E. Cavicchi. The Growth of Thin, Epitaxial SnO<sub>2</sub> Films For Gas Sensing Applications. *Thin Solid Films*, 206(1-2):81–87, December 1991.
- [177] T. Schlenker, V. Laptev, H. W. Schock, and J. H. Werner. Substrate influence on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> film texture. *Thin Solid Films*, 480:29–32, June 2005.
- [178] J. H. Je, D. Y. Noh, H. K. Kim, and K. S. Liang. Preferred orientation of TiN films studied by a real time synchrotron x-ray scattering. *Journal of Applied Physics*, 81(9):6126–6133, May 1997.
- [179] R. Kaltofen and G. Weise. Influence of Low-energy Bombardment of An RF Magnetron Sputtering Discharge On Texture Formation and Stress In Zno Films. *Journal of Nuclear Materials*, 200(3):375–379, May 1993.
- [180] W. Ensinger. Ion bombardment effects during deposition of nitride and metal films. *Surface & Coatings Technology*, 99(1-2):1–13, February 1998.
- [181] J. Han, C. Spanheimer, G. Haindl, G. Fu, V. Krishnakumar, J. Schaffner, C. Fan, K. Zhao, A. Klein, and W. Jaegermann. Optimized chemical bath deposited CdS layers for the improvement of CdTe solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(3):816–820, March 2011.
- [182] A. Cortes, H. Gomez, R. E. Marotti, G. Riveros, and E. A. Dalchiele. Grain size dependence of the bandgap in chemical bath deposited CdS thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 82(1-2):21–34, May 2004.
- [183] H. Metin and R. Esen. Annealing effects on optical and crystallographic properties of CBD grown CdS films. *Semiconductor Science and Technology*, 18(7):647–654, July 2003.
- [184] J. P. Enrriquez and X. Mathew. Influence of the thickness on structural, optical and electrical properties of chemical bath deposited CdS thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 76(3):313–322, March 2003.

- 
- [185] M. Ichimura, F. Goto, and E. Arai. Structural and optical characterization of CdS films grown by photochemical deposition. *Journal of Applied Physics*, 85(10):7411–7417, May 1999.
- [186] H. Moualkia, S. Hariech, and M. S. Aida. Structural and optical properties of CdS thin films grown by chemical bath deposition. *Thin Solid Films*, 518(4):1259 – 1262, 2009.
- [187] O. Zelaya-Angel and R. Lozada-Morales. Sphalerite-wurtzite phase transformation in CdS. *Physical Review B*, 62(19):13064–13069, November 2000.
- [188] O. Vigil, O. Zelaya-Angel, and Y. Rodriguez. Changes of the structural and optical properties of cubic CdS films on annealing in H<sub>2</sub> and air atmospheres. *Semiconductor Science and Technology*, 15(3):259–262, March 2000.
- [189] K. L. Narayanan, K. P. Vijayakumar, K. G. M. Nair, N. S. Thampi, and K. Krishan. Structural transformation of dip coated CdS thin films during annealing. *Journal of Materials Science*, 32(18):4837–4840, September 1997.
- [190] I. Yu, T. Isobe, and M. Senna. Preparation and properties of CdS thin films comprising nano-particles by a solution growth technique. *Materials Research Bulletin*, 30(8):975–980, 1995.
- [191] J. Han, C. Liao, T. Jiang, G. Fu, V. Krishnakumar, C. Spanheimer, G. Haindl, K. Zhao, A. Klein, and W. Jaegermann. Annealing effects on the chemical deposited CdS films and the electrical properties of CdS/CdTe solar cells. *Materials Research Bulletin*, 46(2):194–198, 2011.
- [192] J. Gao, W. Jie, Y. Yuan, T. Wang, G. Zha, and J. Tong. Dependence of film texture on substrate and growth conditions for CdTe films deposited by close-spaced sublimation. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 29(5), September 2011.
- [193] Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Pattern, CdTe cubic, PDF-2 card 15-770.
- [194] Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Pattern, CdTe hexagonal, PDF-2 card 19-193.
- [195] I. Mora-Sero, R. Tena-Zaera, J. Gonzalez, and V. Munoz-Sanjose. MOCVD growth of CdTe on glass: analysis of in situ post-growth annealing. *Journal of Crystal Growth*, 262(1-4):19–27, February 2004.
- [196] S. Chandramohan, R. Sathyamoorthy, S. Lalitha, and S. Senthilarasu. Structural properties of CdTe thin films on different substrates. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(6):686–693, April 2006.

- 
- [197] J. Zuniga-Perez, R. Tena-Zaera, and V. Munoz-Sanjose. Structural characterization of CdTe layers grown on (0001) sapphire by MOCVD. *Journal of Crystal Growth*, 270(3-4):309–315, October 2004.
- [198] H. R. Moutinho, F. S. Hasoon, F. Abulfotuh, and L. L. Kazmerski. Investigation of Polycrystalline CdTe Thin-films Deposited By Physical Vapor-deposition, Close-spaced Sublimation, and Sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology A-vacuum Surfaces and Films*, 13(6):2877–2883, November 1995.
- [199] S. Lalitha, R. Sathyamoorthy, S. Senthilarasu, and A. Subbarayan. Influence of CdCl<sub>2</sub> treatment on structural and optical properties of vacuum evaporated CdTe thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(6):694–703, April 2006.
- [200] Y. Yan, R. G. Dhere, K. M. Jones, and M. M. Al-Jassim. Influence of substrate structure on the growth of CdTe thin films. *Journal of Applied Physics*, 89(11):5944–5948, June 2001.
- [201] J. Lusitz, K. Lakus-Wollny, A. Klein, and W. Jaegermann. Growth regimes of CdTe deposited by close-spaced sublimation for application in thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 515(15):5814–5818, May 2007.
- [202] D. S. Albin, S. H. Demtsu, and T. J. McMahon. Film thickness and chemical processing effects on the stability of cadmium telluride solar cells. *Thin Solid Films*, 515(4):2659–2668, December 2006.
- [203] V. Krishnakumar, J. Han, A. Klein, and W. Jaegermann. CdTe thin film solar cells with reduced CdS film thickness. *Thin Solid Films*, 519(21):7138–7141, August 2011.
- [204] S.-G. Hur, E.-T. Kim, J.-H. Lee, G.-H. Kim, and S.-G. Yoon. Characterization of photoconductive CdS thin films prepared on glass substrates for photoconductive-sensor applications. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 26(4):1334–1337, July 2008.
- [205] T. Potlog, L. Ghimpu, P. Gashin, A. Pudov, T. Nagle, and J. R. Sites. Influence of annealing in different chlorides on the photovoltaic parameters of CdS/CdTe solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 80(3):327 – 334, 2003.
- [206] T. J. Berniard, D. S. Albin, B. To, J. W. Pankow, M. Young, and S. E. Asher. Effects of Cu at the device function on the properties of CdTe/CdS photovoltaic cells. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 22(5):2423–2428, September 2004.
- [207] G. Stollwerck. Quantitative separation of photon and back-contact losses in CdTe solar cells. Master’s thesis, Colorado State University, 1995.

- 
- [208] M. Haedrich, H. Metzner, U. Reisloehner, and C. Kraft. Modelling the quantum efficiency of cadmium telluride solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(3):887–893, March 2011.
- [209] R. W. Birkmire, B. E. McCandless, and S. S. Hegedus. Effects of processing on Cd-Te/CdS materials and devices. *International Journal of Solar Energy*, 12(1-4):145–154, January 1992.
- [210] V. Krishnakumar, A. Barati, H.-J. Schimper, A. Klein, and W. Jaegermann. Ultra Thin CdTe Solar Cells by Close Spaced Sublimation. In *3CV.1.61, 27th EU PVSEC, Frankfurt*, 2012.
- [211] A. Romeo, G. Khrypunov, S. Galassini, H. Zogg, and A. N. Tiwari. Bifacial configurations for CdTe solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(15-16):1388–1391, September 2007.
- [212] A. Romeo, A. Terheggen, D. Abou-Ras, D. L. Baetzner, F. J. Haug, M. Kalin, D. Rudmann, and A. N. Tiwari. Development of thin-film Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> and CdTe solar cells. *Progress In Photovoltaics*, 12(2-3):93–111, March 2004.
- [213] G. Khrypunov, A. Romeo, F. Kurdesau, D. L. Batzner, H. Zogg, and A. N. Tiwari. Recent developments in evaporated CdTe solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(6):664–677, April 2006.
- [214] A. Romeo, G. Khrypunov, F. Kurdesau, M. Arnold, D. L. Baetzner, H. Zogg, and A. N. Tiwari. High-efficiency flexible CdTe solar cells on polymer substrates. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(18-19):3407–3415, November 2006.
- [215] R. Castro-Rodriguez, J. Mendez-Gamboa, I. Perez-Quintana, and R. Medina-Ezquivel. CdS thin films growth by fast evaporation with substrate rotation. *Applied Surface Science*, 257(22):9480–9484, September 2011.
- [216] A. Y. Jaber, S. N. Alamri, M. S. Aida, M. Benghanem, and A. A. Abdelaziz. Influence of substrate temperature on thermally evaporated CdS thin films properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 529:63–68, July 2012.
- [217] K. Sivaramamoorthy, S. Asath Bahadur, M. Kottaisamy, and K. R. Murali. Properties of CdS films deposited by the electron beam evaporation technique. *Journal of Alloys and Compounds*, 503(1):170–176, July 2010.
- [218] H. Metin, M. Ari, S. Erat, S. Durmus, M. Bozoklu, and A. Braun. The effect of annealing temperature on the structural, optical, and electrical properties of CdS films. *Journal of Materials Research*, 25(1):189–196, January 2010.

- 
- [219] X.-W. He, W.-F. Liu, C.-F. Zhu, and G.-S. Jiang. CdS Thin Films Deposited by CBD Method on Glass. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 24(4):471–476, August 2011.
- [220] L. Wan, Z. Bai, Z. Hou, D. Wang, H. Sun, and L. Xiong. Effect of CdCl<sub>2</sub> annealing treatment on thin CdS films prepared by chemical bath deposition. *Thin Solid Films*, 518(23):6858–6865, September 2010.
- [221] C. S. Ferekides, R. Mamazza, U. Balasubramanian, and D. L. Morel. Transparent conductors and buffer layers for CdTe solar cells. *Thin Solid Films*, 480:224–229, June 2005.
- [222] X. Wu, R. Ribelin, R. G. Dhere, D. S. Albin, T. A. Gessert, S. Asher, D. H. Levi, A. Mason, H. R. Moutinho, and P. Sheldon. High-efficiency Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>/Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>/Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S/CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cells. *Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 2000*, pages 470–474, January 2000.
- [223] X. Z. Wu. High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells. *Solar Energy*, 77(6):803–814, 2004.
- [224] J. Heo, H. Ahn, R. Lee, Y. Han, and D. Kim. Influence of ITO surface modification on the growth of CdS and on the performance of CdS/CdTe solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 75(1-2):193–201, January 2003.
- [225] U. Rau, P. O. Grabitz, and J. H. Werner. Resistive limitations to spatially inhomogeneous electronic losses in solar cells. *Applied Physics Letters*, 85(24):6010–6012, December 2004.
- [226] P. O. Grabitz, U. Rau, and J. H. Werner. A multi-diode model for spatially inhomogeneous solar cells. *Thin Solid Films*, 487(1-2):14–18, September 2005.
- [227] A. Fuchs, Schimper H.-J., A. Klein, and W. Jaegermann. Photoemission studies on undoped SnO<sub>2</sub> buffer layers for CdTe thin film solar cells. *Energy Procedia*, 10:149–154, 2011.
- [228] N. W. Duffy, L. M. Peter, and R. L. Wang. Characterisation of CdS vertical bar CdTe heterojunctions by photocurrent spectroscopy and electrolyte electroreflectance/absorbance spectroscopy (EEA/EER). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 532(1-2):207–214, September 2002.
- [229] T. Toyama, T. Yamamoto, and H. Okamoto. Interfacial mixed-crystal layer in CdS/CdTe heterostructure elucidated by electroreflectance spectroscopy. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 49(1-4):213–218, December 1997.
-

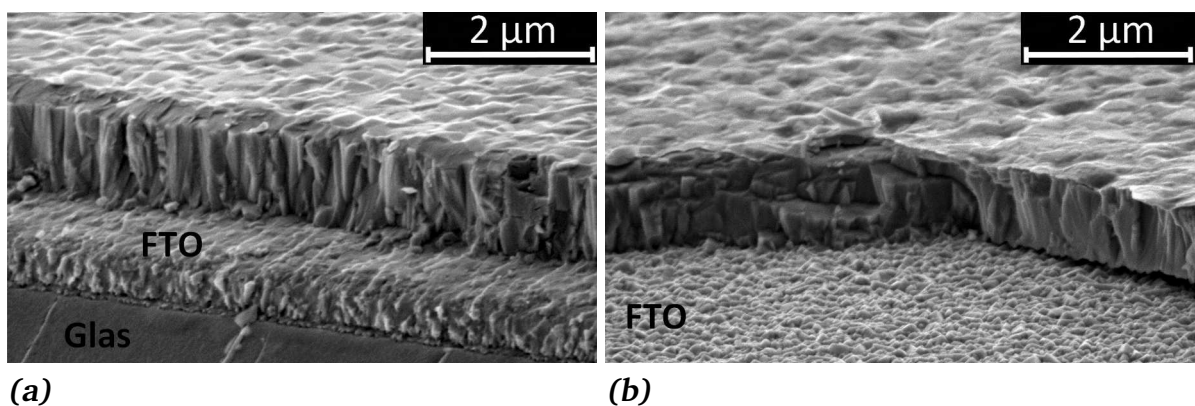
- 
- [230] K. D. Rogers, J. D. Painter, D. W. Lane, and M. Healy. The structural changes in CdS-CdTe thin films due to annealing. *Journal of Electronic Materials*, 28(2):112–117, February 1999.
- [231] S. H. Wei and A. Zunger. Calculated natural band offsets of all II-VI and III-V semiconductors: Chemical trends and the role of cation d orbitals. *Applied Physics Letters*, 72(16):2011–2013, April 1998.
- [232] Günter Gottstein. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, volume 3. Springer, 2007.
- [233] Junfeng Han, Ganhua Fu, V. Krishnakumar, Cheng Liao, W. Jaegermann, and M. P. Besland. Preparation and characterization of ZnS/CdS bi-layer for CdTe solar cell application. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74(12):1879–1883, 2013.
- [234] X. Wu, Y. Yan, R. G. Dhere, Y. Zhang, J. Zhou, C. Perkins, and B. To. Nanostructured CdS:O film: preparation, properties, and application. *Physica Status Solidi C*, 1(4):1062–1066, 2004.



# A Anhang

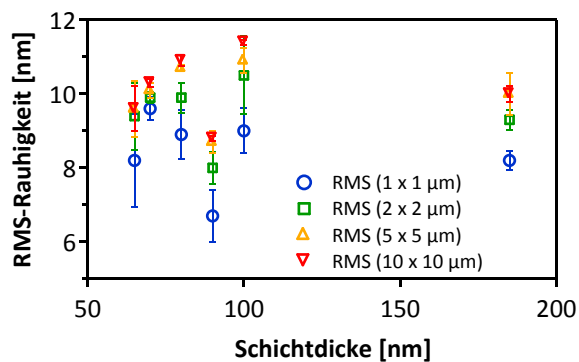
## A.1 Kathodenzerstäubte CdS-Schichten

REM



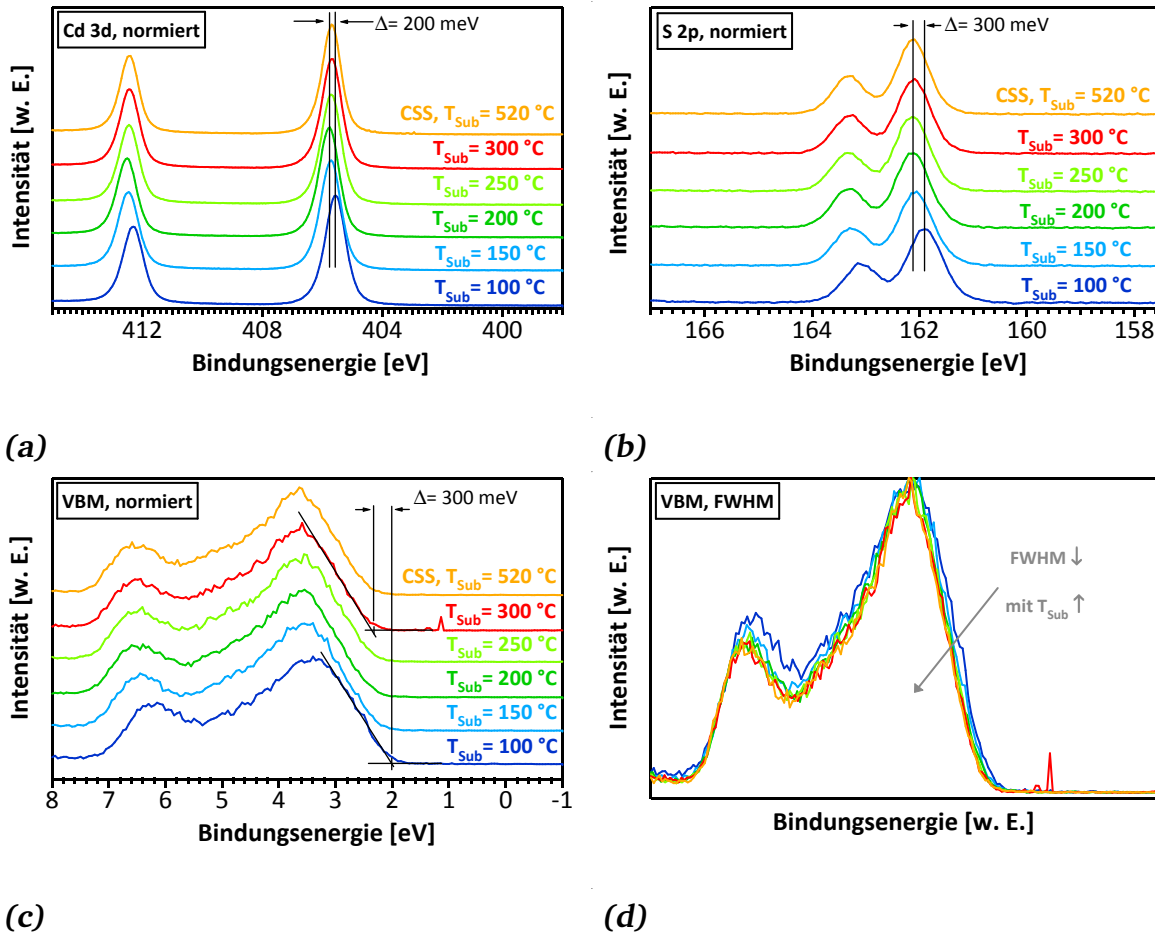
**Abbildung A.1.:** Querschnitte der bei 200°C und 300°C Substrattemperatur hergestellten kathodenzerstäubten CdS-Schichten. Beide Aufnahmen wurden unter einem Winkel von 72° aufgenommen.

AFM- Schichtdicke



**Abbildung A.2:** RMS Werte gesputterter CdS-Schichten in Abhängigkeit der Schichtdicke unter Standard-Abscheidebedingungen. Die Substrattemperatur betrug 100°C bis 300°C.

## PES- Einfluss der Substrattemperatur



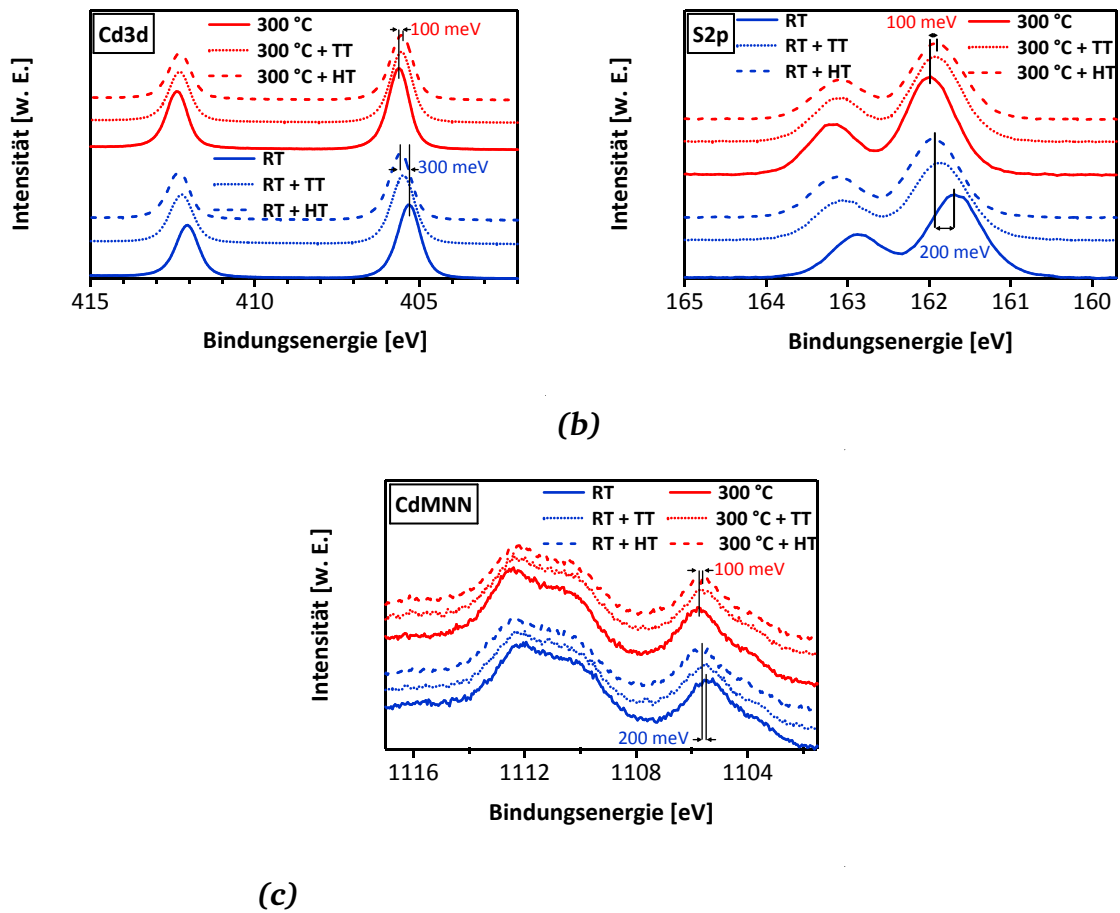
**Abbildung A.3.:** Normierte PE-Detailspektren bei unterschiedlichen Substrattemperaturen, aber gleichen Standardbedingungen. Die Korrekturen der Spektren erfolgten mithilfe von Metall-Standardmessungen und die Normierung erfolgte auf die maximale Intensität. Die Anregungsenergie betrug jeweils 1486 eV (Al- $K_{\alpha}$ -Anregung). Teilweise ist auch eine CSS-Vergleichsprobe mit abgebildet.

A.3a zeigt die Cd 3d Detailspektren mit den 3/2 und 5/2 Emissionen,

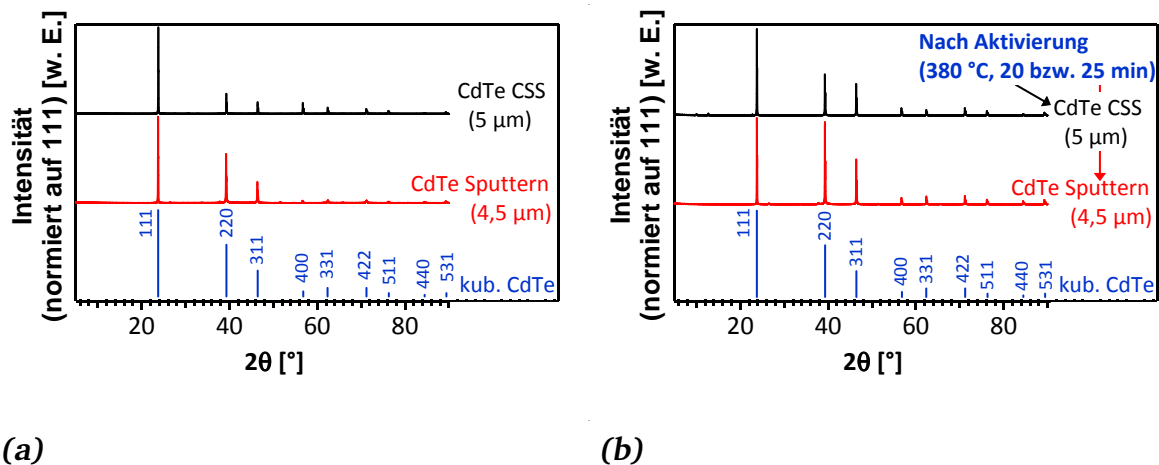
A.3b zeigt die S 2p Detailspektren,

A.3c zeigt die Detailspektren des Valenbandmaximums.

In A.3d ist exemplarisch die Abnahme der vollen Halbwertsbreite anhand der VBM-Spektren gezeigt, da die Abnahme hier am ausgeprägtesten ist.



**Abbildung A.4.:** Einfluss der CdTe-Abscheidetemperatur auf das Cd 3d-, S 2p-, und Cd MNN-Kernniveau kathodenzerstäubter CdS-Schichten.



**Abbildung A.5.:** Röntgendiffraktogramme von CdTe-Schichten auf CSS- und kathodenzerstäubten CdS-Schichten vor a) und nach b) einer Aktivierung. Die Diffraktogramme sind auf den (111)-Reflex normiert und in  $\theta/2\theta$ -Geometrie unter Verwendung von Cu  $K_\alpha$ -Strahlung mit energiedispersivem Detektor gemessen worden. Die gesputterten CdS-Schichten sind bei 300 °C und Standardbedingungen hergestellt, CSS-CdS-Schichten bei 470 °C und CdTe jeweils bei 520 °C abgeschieden.

---

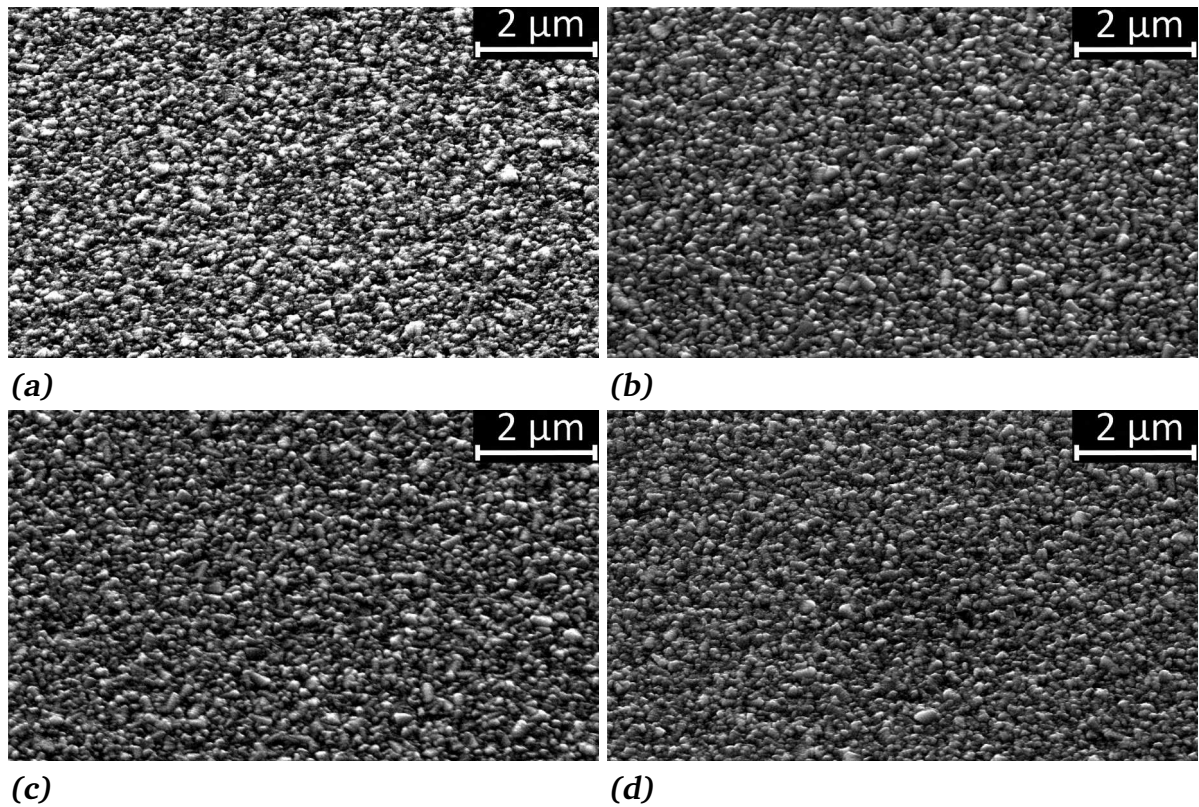
## A.2 Thermisch verdampfte CdS-Schichten

---

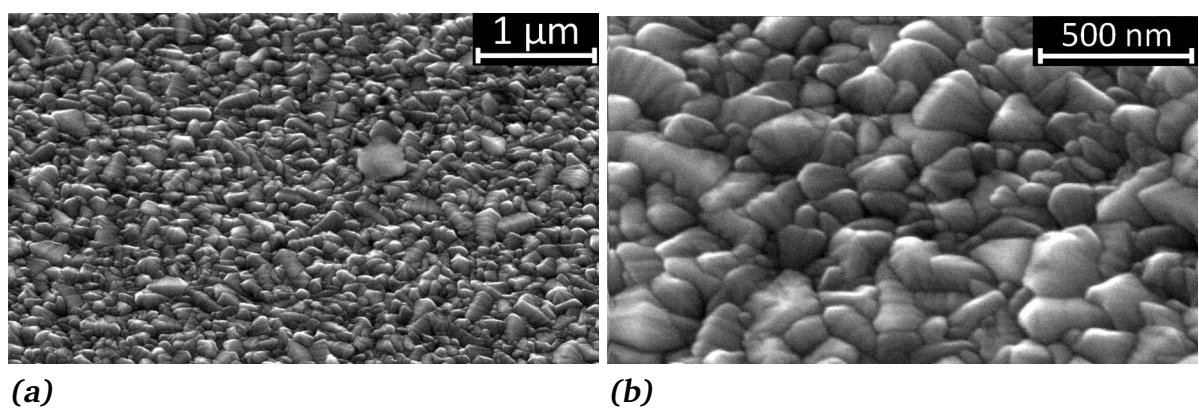
---

### Rasterelektronenmikroskopie

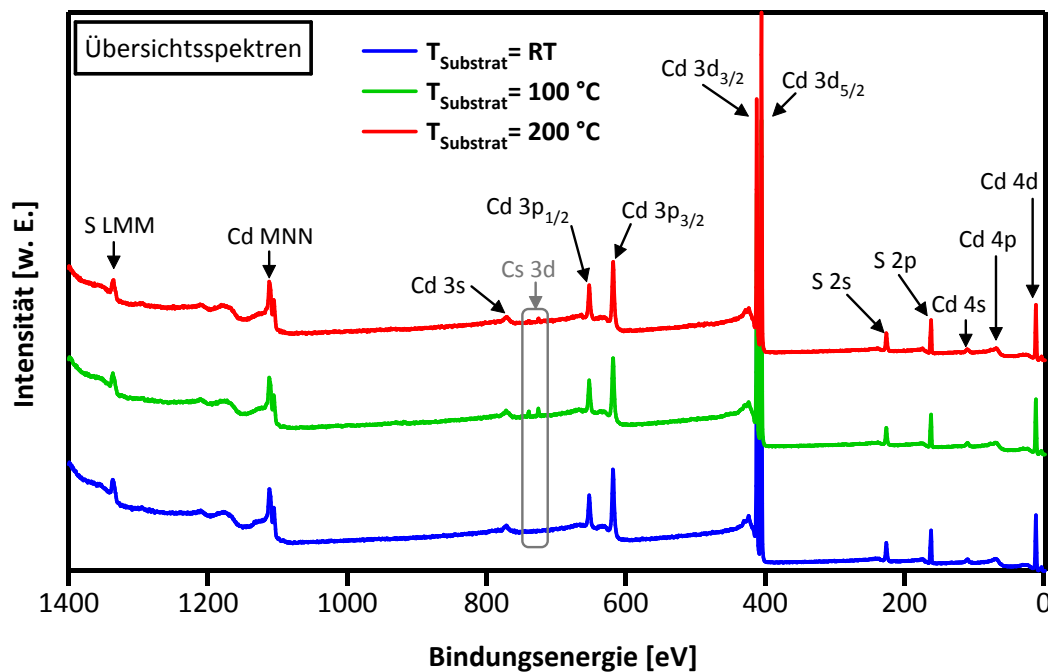
---



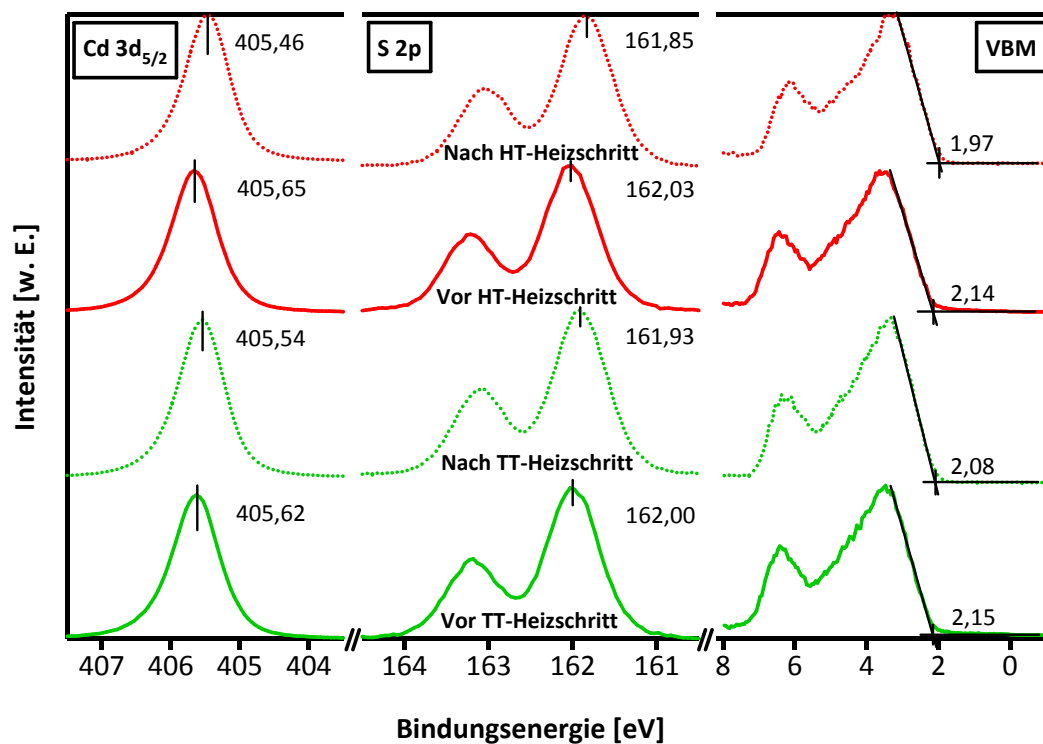
**Abbildung A.6.:** REM-Aufnahmen von PVD-CdS-Schichten, die unter einem Verkipfungswinkel von  $30^\circ$  aufgenommen wurden. a) zeigt die Probe bei  $T_{\text{Tiegel}}=600^\circ\text{C}$ , b) bei  $T_{\text{Tiegel}}=650^\circ\text{C}$ , c) bei  $T_{\text{Tiegel}}=675^\circ\text{C}$  und d) bei  $T_{\text{Tiegel}}=715^\circ\text{C}$ . Der Abstand Quelle–Substrat betrug jeweils 150 mm, die Schichten wurden alle bei RT abgeschieden.



**Abbildung A.7.:** REM-Aufnahmen des Substrats („Pilkington“ TEC 15 mit Puffer) unter  $30^\circ$  Verkipfung aufgenommen.



**Abbildung A.8.:** Übersichtsspektren zu den verschiedenen Substrattemperaturen. Es ist deutlich die Cäsium-Verunreinigung bei  $T_{\text{Sub}} = 100\text{ °C}$  und  $200\text{ °C}$  zu erkennen. Durch Sputtern der Proben zeigte sich, dass diese Verunreinigung nur an der Oberfläche vorhanden war.



**Abbildung A.9.:** PE-Detailspektren der Cd 3d<sub>5/2</sub>- und S 2p-Emissionslinien sowie VBM nach den beiden Temperaturbehandlungen. Bei der Probe nach der HT-Behandlung konnten Zinn- und Sauerstoffemissionslinien des Substrates gefunden werden.





---

## B Lebenslauf

---

### Persönliche Angaben

---

Name	Eduard Martin Feldmeier, geb. Gunnesch
Geburtsdatum	09.02.1981
Geburtsort	Kronstadt (Rumänien)

---

### Schule

---

07/2000	Abitur, Sigena Gymnasium, Nürnberg
---------	------------------------------------

---

### Studium

---

10/2002 — 11/2007	Studium der Werkstoffwissenschaften, Friedrich-Alexander-Universität, Nürnberg-Erlangen
-------------------	--

---

### Promotion

---

06/2008 — 09/2012	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet Oberflächenforschung Fachbereich Material- und Geowissenschaften Technische Universität Darmstadt
-------------------	---

---

## Liste der Veröffentlichungen

---

Im Rahmen dieser Arbeit sind folgende Veröffentlichungen entstanden:

E. M. Feldmeier, A. Fuchs, J. Schaffner, H.- J. Schimper, A. Klein, and W. Jaegermann.  
*Comparison between the structural, morphological and optical properties of CdS layers prepared by Close Space Sublimation and RF magnetron sputtering for CdTe solar cells.*  
**Thin Solid Films**, 519(21):7596–7599, August 2011.

J. Schaffner, E. Feldmeier, A. Swirschuk, H.-J. Schimper, A. Klein, and W. Jaegermann.  
*Influence of substrate temperature, growth rate and TCO substrate on the properties of CSS deposited CdS thin films.*  
**Thin Solid Films**, 519(21):7556–7559, August 2011.

---

## Konferenzbeiträge

---

2010, European Materials Research Society (EMRS), Strasbourg, Frankreich  
Poster Präsentation  
*Comparison between the structural, morphological and optical properties of CdS layers prepared by Close Space Sublimation and RF magnetron sputtering for CdTe solar cells.*

2011, European Photovoltaic Solar energy Conference and Exhibition (EU PVSEC), Hamburg, Deutschland  
Poster Präsentation  
*Graded  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -layers deposited by co-evaporation of CdS/CdTe*

---

## Danksagung

---

Zum Abschluss möchte ich meinen Dank all denjenigen gegenüber zum Ausdruck bringen, die bei dieser Arbeit mitgewirkt, mich unterstützt und zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Bei Herrn **Professor Dr. Wolfram Jaegerman** möchte ich mich für die Möglichkeit bedanken, diese Arbeit in seinem Fachbereich und unter seiner Leitung anfertigen zu dürfen. Vielen Dank auch für Ihre Unterstützung in vielerlei Hinsicht, das Motivieren und Aufzeigen von neuen Wegen, das Teilhaben an wertvollen Diskussionen und Einsichten, sowie die Freiheit beim Forschen.

**Prof. Dr. Wolfgang Ensinger** danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Danken möchte ich **Apl. Professor Dr. Andreas Klein** für sein offenes Ohr und seine stete Hilfsbereitschaft bei Problemen und Fragen – vor allem aber bei deren Lösungsfindung. Darüber hinaus möchte ich mich bei ihm für die geleistete Vorarbeit bei IGOR-Makros, Programmen und Messaufbauten bedanken, mit deren Hilfe einiges schneller und einfacher von der Hand gegangen ist.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen Kollegen und Mitarbeitern des Fachgebietes Oberflächenforschung bedanken. Das gute Arbeitsklima und der freundschaftliche Umgang miteinander haben mir das Arbeitsleben sehr vereinfacht. Besonders hervorheben möchte ich an dieser Stelle:

Eric – wer weiß ob ich jemals im Fachgebiet gelandet wäre, hättest Du mich nicht angesprochen. Danke auch für Deine Geduld und Bereitschaft mir Dinge und Sachverhalte (mehrmals) zu erklären und die Unternehmungen mit Andrea außerhalb der Uni – es leben die Straußwirtschaften.

Anne – wo soll ich anfangen? Danke erst mal für den gemeinsamen Aufbau der Sputteranlage und den daraus resultierenden Ergebnissen. Vielen Dank auch für die Diskussionen, Einblicke und Erleuchtungen und Deiner Hilfsbereitschaft in den fachlichen Angelegenheiten, den vielen Aktivitäten neben der Uni, die lustigen Zeiten im Büro und außerdem noch das Korrekturlesen. Kurzum, ohne Dich wäre ein Großteil dieser Arbeit nicht zu Stande gekommen. Nicht zu vergessen auch die leckeren „Mule“-Partys – auf dass noch weitere folgen werden!

Ein Dank geht an meine Kollegen Anja, Sebastian, Johannes und Judith aus dem (neuen) Büro für die angenehme und gemeinsame Zeit (geteiltes Leid ist halbes Leid), sowie die Diskussions- und Hilfsbereitschaft. Außerdem möchte ich mich bei Anja für das Korrekturlesen der Arbeit und bei Johannes für die Durchführung seiner Diplomarbeit und den daraus entstandenen Ergebnissen und Diskussionen danken.

Andreas und Sebastian möchte ich für den Aufbau des Quanteneffizienzplatzes danken

---

und für Eure Bereitschaft Euer Wissen zu teilen.

Marga – Danke Dir für Deine unbürokratische Hilfe in bürokratischen Angelegenheiten sowie Deine organisatorische Unterstützung.

Den MaWi-Fussballern um den harten Kern Oli, Jürgen, Thorsten, Christoph und Bastian danke ich für den Spaß und die Ablenkung abseits des Labors.

Daneben möchte ich mich bei Dr. Joachim Brötz und Jean-Christoph Jaud für die XRD-Messungen und die geleisteten Interpretationshilfen der Diffraktogramme bedanken. Ein Dank geht auch an das „MerckLab“, dem „Center of Smart Interfaces“ und dem Fachgebiet „Elektronische Materialeigenschaften“ innerhalb der Materialwissenschaften für die Mitbenutzung des Weißlichtinterferometer, des AFM-Messplatzes und des UV-VIS-NIR-Spektrometers. Bei Gabi Haindl bedanke ich mich neben der Unterstützung bei den CAD-Konstruktionen und technischen Erläuterungen der verschiedenen Anlagen auch für Ihre Hilfsbereitschaft. Ein Danke geht an dieser Stelle an Michael Weber, der mir mit seinem Fachwissen und Können zu jeglichen Elektronikherausforderungen eine große Hilfe war und mir mit seiner unkomplizierten Art stets und vor allem schnell weiter geholfen hat.

Ein großer Dank geht an meine Eltern für Ihre Unterstützung, ohne die vieles nicht möglich gewesen wäre. Ich danke Euch für die Ermöglichung des Studiums und damit der Promotion, das Vertrauen in mich und dafür, dass ihr mich habt machen lassen.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Frau für den andauernden moralischen Beistand, die Motivation und Unterstützung während der vielen Stunden des Schreibens bedanken und bei meinen beiden Kindern für das Erden und Aufzeigen, was wirklich wichtig im Leben ist.

DANKE!

---

# Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 8. Juli 2015

---

(Eduard Feldmeier)